SYNTHESE UND POLYMERISATION VON 1, 2, 3-THIADIAZOLEN MIT UNGESÄTTIGTEN SEITENKETTEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

OSWALD ZIMMER

aus Holzhausen

1981

SYNTHESE UND POLYMERISATION VON 1, 2, 3-THIADIAZOLEN MIT UNGESÄTTIGTEN SEITENKETTEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

OSWALD ZIMMER

aus Holzhausen

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Oktober 1981

Dekan:	Professor Dr. Ernst Reinhard
1. Berichterstatter:	Professor Dr. Herbert Meier
2. Berichterstatter:	Professor Dr. Ernst Bayer

Gesamtherstellung: **aku** - Fotodruck GmbH, 8600 Bamberg

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich diese Arbeit ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt und bis jetzt noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Oswald Zimmer

Herrn Professor Dr. Herbert Meier danke ich sehr herzlich für die großzügige Förderung dieser Arbeit, die zahlreichen Diskussionen sowie für die vielen Anregungen und Ratschläge.

Meinen Freunden und Kollegen im Arbeitskreis möchte ich sehr herzlich danken für ihre Kameradschaftlichkeit und die gute Zusammenarbeit im Labor. Für die Einführung in die Kernresonanzspektroskopie bin ich H. Kolshorn, Dr. H. Petersen und Dr. U. Plücken zu großem Dank verpflichtet. Mein ganz besonderer Dank gilt R. Müller für die Aufnahme der Massenspektren sowie Frl. U. Merkle für das Tippen der Arbeit und die Anfertigung der Zeichnungen.

Der Inhalt dieser Arbeit ist auszugsweise veröffentlicht unter:

1) Kap. 3.2. und 3.3. - H. Meier und O. Zimmer, J. Heterocyclic Chem. 17, 1639 (1980)
Substitutions- und Eliminierungsprozesse an 4,5-Dialkyl-1,2,3-thiadiazolen

2) Kap. 2.2. und 2.3. - O. Zimmer und H. Meier, Chem. Ber. 114, 2938 (1981)
Die Regioselektivität der Ringschlußreaktionen zu 1,2,3-Thiadiazolen und 1,2,3-Selenadiazolen

3) Kap. 2.3.1. - H. Meier, J. Zountsas und O. Zimmer, Z. Naturforsch. 36b, 1017 (1981)
Kernresonanzuntersuchungen von 1,2,3-Selenadiazolen

4) Kap. 3. - O. Zimmer, T. Echter, U. Merkle und H. Meier, Chem. Ber. ...
Bromierung und Dehydrobromierung in den Seitenketten von 1,2,3-Thiadiazolen

5) Kap. 6. - Chem. Comm. in Vorbereitung
A New Type Of Cross-Linking

6) Weitere Veröffentlichung:
H. Meier, T. Echter und O. Zimmer, Angew. Chem. 93, 901 (1981)
Untersuchung der Valenzisomerie Cyclobutadien - Bismethylencyclobuten - [4]Radialen

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Synthese von 4,5-Dialkyl-1,2,3-thiadiazolen (und -1,2,3-selenadiazolen)	3
2.1.	Darstellung aus symmetrischen Carbonylverbindungen	3
2.2.	Darstellung aus unsymmetrischen Carbonylverbindungen - Regioselektivität der Ringschlußreaktion -	4
2.3.	Spektroskopische Charakterisierung	13
2.3.1.	4,5-Dialkyl-1,2,3-thiadiazole und -1,2,3-selenadiazole	13
2.3.2.	α-Chlor-4,5-dialkyl-1,2,3-thiadiazole	19
3.	Synthese von 1,2,3-Thiadiazolen mit ungesättigten Seitenketten	22
3.1.	Prinzipielle Synthesewege	22
3.2.	Darstellung der α-bromierten 4,5-Dialkyl-1,2,3-thiadiazole	23
3.3.	Basische Dehydrohalogenierung der α-Brom-4,5-dialkyl-1,2,3-thiadiazole	26
3.3.1.	Dehydrobromierung mit tertiären Aminen	26
3.3.2.	Dehydrobromierung mit Kaliumhydroxid/Triglykol	27
3.3.3.	Dehydrobromierung mit Kalium-tert.butylat (18-Krone-6)	28
3.3.4.	Dehydrobromierung mit Kalium-methylat	30
3.3.5.	Dehydrobromierung mit 1,5-Diazabicyclo-[4.3.0]non-5-en	32

Seite

3.4. Spektroskopische Charakterisierung 33
3.4.1. α-Brom-4,5-dialkyl-1,2,3-thiadiazole 33
3.4.2. Alkoxy-substituierte 4,5-Dialkyl-1,2,3-thiadiazole 36
3.4.3. 1,2,3-Thiadiazole mit ungesättigten Seitenketten 39

4. Diels-Alder-Reaktionen von 1,2,3-Thiadiazolen mit ungesättigten Seitenketten 43
4.1. Erfolglose Versuche 43
4.2. Erfolgreiche Umsetzung mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTD) 43
4.2.1. Reaktion von 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazol 30 43
4.2.2. Reaktion von E-4-Styryl-1,2,3-thiadiazol 32 45

5. Photolyse von 1,2,3-Thiadiazolen 49
5.1. Allgemeines 49
5.2. Photolyse von 4-Ethyl-5-methyl-1,2,3-thiadiazol 8 51
5.3. Photolyse von 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazol 30 57
5.4. Photolyse von E-4-Styryl-1,2,3-thiadiazol 32 59

6. Polymerisation von 1,2,3-Thiadiazolen mit ungesättigten Seitenketten 61
6.1. Thermische und katalytische Polymerisation von 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazol 30 61
6.2. Polymerisation von 4-Propenyl-1,2,3-thiadiazol 34 64

Seite

6.3. Photolyse des Polymers 63a zur Kettenvernetzung 64

7. Zusammenfassung 67

8. Experimenteller Teil 72

8.1. Allgemeines 72

8.2. Synthese der Tosylhydrazone und Semicarbazone 73

8.3. Synthese der 4,5-Dialkyl-1,2,3-thiadiazole (und -1,2,3-selenadiazole) 78

8.4. Synthese der α-Brom- und α,α'-Dibrom-4,5-dialkyl-1,2,3-thiadiazole 88

8.5. Synthese von 1,2,3-Thiadiazolen mit ungesättigten Seitenketten 96

8.6. Synthese der NR_3- und OR-substituierten 4,5-Dialkyl-1,2,3-thiadiazole 101

8.7. Diels-Alder-Reaktionen von 1,2,3-Thiadiazolen mit ungesättigten Seitenketten und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTD) 109

8.7.1. Umsetzung von 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazol 30 109

8.7.2. Umsetzung von E-4-Styryl-1,2,3-thiadiazol 32 111

8.8. Photolysen von 1,2,3-Thiadiazolen 111

8.8.1. Photolyse von 4-Ethyl-5-methyl-1,2,3-thiadiazol 8 111

8.8.2. Photolyse von 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazol 30 112

Seite

8.8.3. Photolyse von E-4-Styryl-1,2,3-thiadiazol 32 113

8.9. Thermische und katalytische Polymerisation von 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazol 30 114

8.9.1. Polymerisation in Substanz 114

8.9.2. Radikalische Polymerisation in Toluol 114

8.9.3. Kationische Polymerisation mit Bortrifluoridetherat in Dichlormethan 115

8.9.4. Photolyse des Polymers 63a zur Kettenvernetzung 116

9. Literatur 117

1. Einleitung und Problemstellung

Für den Zugang zum 1,2,3-Thiadiazol-System, das bereits 1888 von P. JACOBSON[1] erstmals synthetisiert wurde, ist in der Literatur inzwischen eine Reihe weiterer Wege beschrieben worden[3-8]. Den elegantesten Weg stellt eine auf C.D. HURD und R.J. MORI[7] zurückgehende Methode dar, die sich besonders durch ihre große Anwendungsbreite auszeichnet[2]. Als Ausgangsverbindungen dienen Ketone bzw. Aldehyde 1, die mindestens eine α-ständige Methylen- oder Methylgruppe besitzen. Die substituierten Hydrazone 2 dieser Carbonylverbindungen gehen mit Thionylchlorid eine Ringschlußreaktion zu 1,2,3-Thiadiazolen 3 ein. Mit Selenylchlorid[9] oder besser Selendioxid[10,11] entstehen ganz analog die 1,2,3-Selenadiazole 4 (Abb. 1).

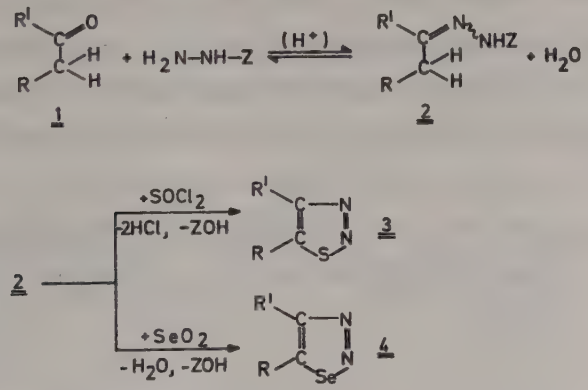
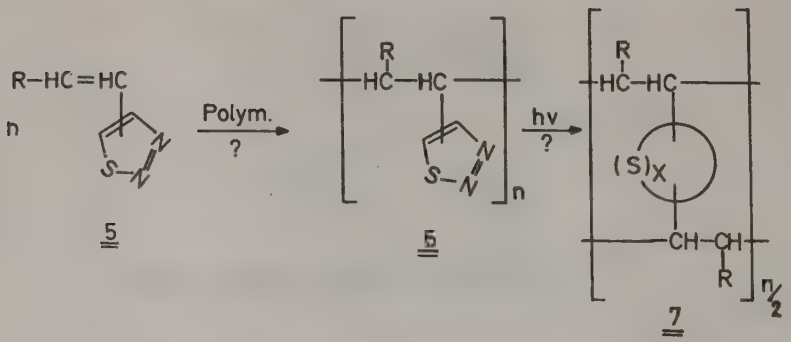


Abb. 1

Die Heterocyclen 3 und 4 stellen interessante Systeme für thermische und photochemische Cycloeliminierungen dar[12]. 1,2,3-Thiadiazole 3 lassen sich auf diese Weise durch Abspaltung von Stickstoff zu einer Reihe von Synthesen für S-Heterocyclen (5- und 6-Ringe mit ein bis vier Schwefelatomen) verwenden.

Bildet der 1,2,3-Thiadiazolring ein Strukturelement in Polymerenketten, so sollte durch Ausnützung dieses Reaktionsverhaltens eine Photovernetzung möglich sein. Die gezielte Anwendung solcher Photovernetzungen stellt die Grundlage der technisch wichtigen Photoresist-Schichten sowie zahlreicher Prozesse der Druck- und Reproduktionstechnik dar.

In dieser Dissertation werden Synthesewege für 1,2,3-Thiadiazole mit ungesättigten Seitenketten 5 vorgestellt. Durch thermisch oder katalytisch initiierte Polymerisation sollten daraus kettenförmige Makromoleküle mit intakten Thiadiazolringen 6 entstehen. Im letzten Teil der Arbeit sollen daran die Möglichkeiten der photochemischen Vernetzung (cross linking) getestet werden.

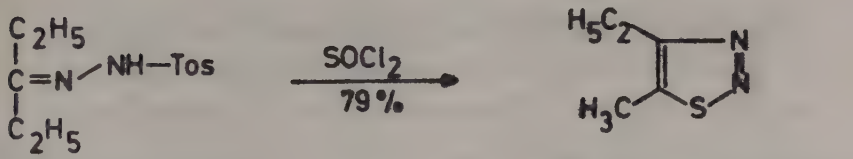


5 6 7

2. Synthese von 4,5-Dialkyl-1,2,3-thiadiazolen (und -1,2,3-selenadiazolen)

2.1. Darstellung aus symmetrischen Carbonylverbindungen

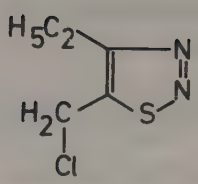
Die Hydrazone symmetrisch gebauter Carbonylverbindungen (R' = R-CH_2- in Abb. 1) liefern bei der Umsetzung mit Thionylchlorid nur ein 1,2,3-Thiadiazol als Ringschlußprodukt. So entsteht aus 3-Pentanon-tosylhydrazon 2v 4-Ethyl-5-methyl-1,2,3-thiadiazol 8 mit 79% Ausbeute[28].



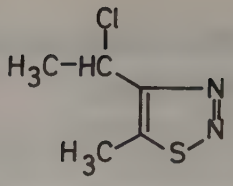
2v Fp. = 104°C

8 $Kp._{0,4}$ = 34 - 36°C

Bei der Umsetzung von 2v können Nebenprodukte wie 5-Chlormethyl-4-ethyl-1,2,3-thiadiazol 27 oder 4-(α-Chlorethyl)-5-methyl-1,2,3-thiadiazol 28 auftreten, da überschüssiges Thionylchlorid bei langen Reaktionszeiten als Chlorüberträger dient. Außerdem steigt der Anteil an solchen Nebenprodukten mit zunehmender Reaktionstemperatur.



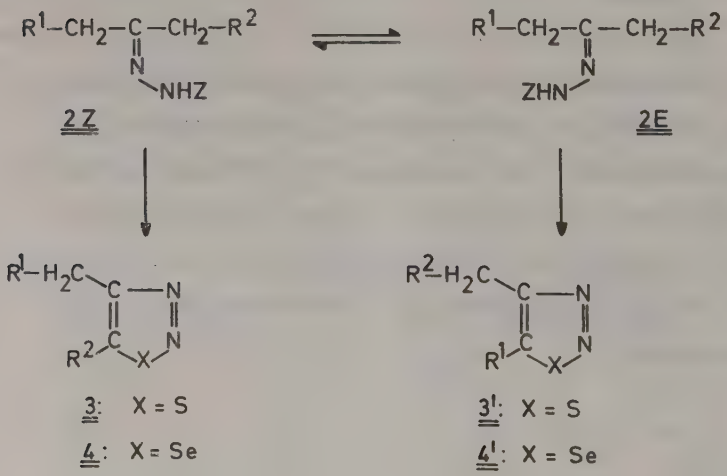
27



28

2.2. Darstellung aus unsymmetrischen Carbonylverbindungen - Regioselektivität der Ringschlußreaktion -

Bei unsymmetrischen Carbonylverbindungen (R' ≠ R-CH_2- in Abb. 1) sind konfigurationsisomere Hydrazone 2Z/E und bei R' = R^1-CH_2- darüberhinaus verschiedene Orientierungen der Ringschlußreaktionen zu erwarten.



Die 1,2,3-Thiadiazolbildung wurde im unsymmetrischen Fall an den Systemen 2f [13], 2h [14] und 2k [15] untersucht (Tabelle 1). Dabei lassen sich stets nur Ringschlußreaktionen mit der Methylengruppe beobachten. Im Z/E-Gleichgewicht sollte aber bei 2f,h,k gerade die "ungünstig" orientierte E-Konfiguration dominieren.

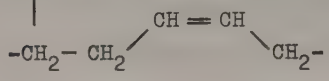
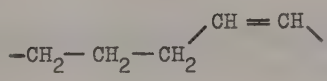
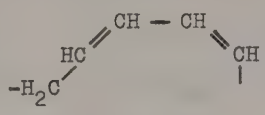
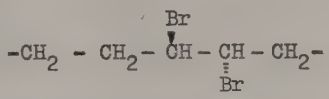
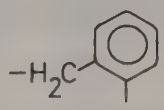
2f (E) ⇌ 2f (Z) ⟶ 3f (75%)

2h (E) ⇌ 2h (Z) ⟶ 3h (80%)

2k (E) ⇌ 2k (Z) ⟶ 3k (90%)

Tabelle 1: Untersuchte Hydrazone 2 mit ungleichen Resten R^1 und R^2

Verbindung	R^1	R^2	Z	Lit.
2 a	H	CH_3	$CONH_2$	16
b	H	CH_3	$SO_2C_6H_4CH_3$-(p)	d.A.
c	H	C_2H_5	$SO_2C_6H_4CH_3$-(p)	d.A.
d	H	C_2H_5	$CONH_2$	d.A.
e	H	C_3H_7	$SO_2C_6H_4CH_3$-(p)	d.A.
f	H	$CO_2C_2H_5$	$CO_2C_2H_5$	13
g	H	$CO_2C_2H_5$	$CONH_2$	16
h	H	Cl	$CONH_2$	14
i	H	$SO_2C_6H_5$	$CONH_2$	17
j	H	$SO_2C_6H_4CH_3$-(p)	$CONH_2$	17

k	H	C_6H_5	$COCH_3$	15
l	H	C_6H_5	$CONH_2$	16
m	H	$C_6H_4CH_3$-(p)	$CONH_2$	16
n	H	$C_6H_4OCH_3$-(p)	$CONH_2$	16
o	H	C_6H_4F-(p)	$CONH_2$	16
p	CH_3	C_2H_5	$SO_2C_6H_4CH_3$-(p)	d.A.
q			$CONH_2$	18
r			$CONH_2$	18
s			$CONH_2$	19
t			$CONH_2$	18
u			$CONH_2$	20

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nun die Verbindungen 2b - e und p auf die Z/E-Gleichgewichte und die Regioselektivität der Ringschlüsse getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2: Z/E-Gleichgewichte von 2b,c,d,e,p und Regioselektivität der Ringschlußreaktionen mit Thionylchlorid

Verbindung	Z/E-Gleichgewicht (Solvens)	Regioselektivität 3 : 3'
2b	17 : 83 ($CDCl_3$)	85 : 15
2c	20 : 80 ($CDCl_3$)	75 : 25
2d	7 : 93 ($CDCl_3$) [21]	64 : 36
	6 : 94 (Dioxan-d_8)	
2e	20 : 80 ($CDCl_3$)	75 : 25
2p	35 : 65 ($CDCl_3$)	32 : 68

Die Z/E-Gleichgewichte liegen in allen Fällen überwiegend auf der Seite der E-Konfigurationen. Die ^{1}H-NMR-spektroskopisch gemessenen Verhältnisse stimmen zum Teil gut mit den theoretischen Werten überein, die mit einem Inkrementsystem abgeschätzt werden können [23].

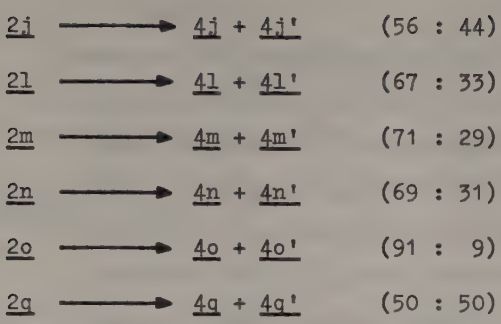
Die Regioselektivität der Ringschlußreaktion mit Thionylchlorid führt bei 2b,c,d,e ganz bevorzugt zur Konstitution 3b,c,d,e. Die Gleichgewichtslage spielt offensichtlich für die Regioselektivität keine entscheidende Rolle. Bei 2p weisen dagegen Gleichgewichtslage und Regioselektivität in dieselbe Richtung. Die Ringschlußreaktion wurde direkt im NMR-Spektrometer verfolgt.

In dem Medium Thionylchlorid/Deuteriochloroform beobachtet man eine rasche Z/E-Isomerisierung und das spektroskopisch ermittelte Verhältnis 3 : 3' stimmt dabei mit dem präparativen Ergebnis sehr gut überein (Tabelle 2). Das Reaktivitätsverhältnis von Methyl- und Methylengruppen spricht zu Gunsten der Methylengruppen. Durch elektronenziehende Reste wird dieser Effekt bei 2f, h, k ⟶ 3f, h, k noch verstärkt[24]. Interessant ist außerdem, daß auch die Abgangsgruppe Z einen gewissen Einfluß auf die Regioselektivität ausübt. Das beweist der Vergleich von 2c und 2d. Bei 2p konkurrieren zwei Methylengruppen, deren Reaktivität sich kaum unterscheiden sollte. Im Rahmen der Meßgenauigkeit spiegelt daher das Produktverhältnis das Z/E-Gleichgewicht wider.

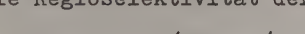
Für die Ringschlußreaktion zu 1,2,3-Selenadiazolen wurden die unsymmetrischen Fälle 2a [16], g [16], i [17], j [17], l - o [16], q [18], r [18], s [19], t [18] und 2u [20] untersucht. Bei 2g, r, s, t, u wurden ausschließlich die Produkte 4g (90%), 4r (75%), 4s (59%), 4t (75%) und 4u (77%) in den in Klammern angegebenen Ausbeuten isoliert. In den anderen Beispielen entstehen Gemische:

2a ⟶ 4a + 4a' (28 : 72)

2i ⟶ 4i + 4i' (70 : 30)



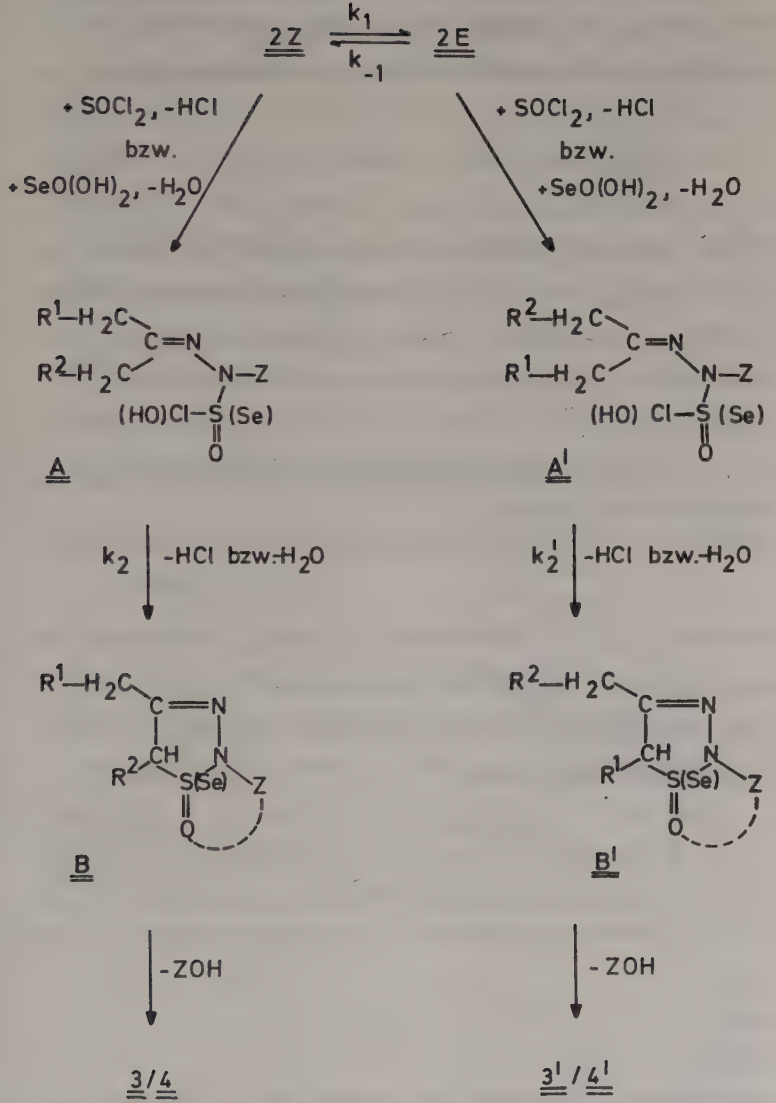
Ein systematischer Gang ist zunächst kaum zu erkennen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Z/E-Gleichgewicht bei 2d und die Regioselektivität der Ringschlußreaktion im Medium Selendioxid/Wasser/Dioxan studiert. Ganz analog wie bei der Umsetzung mit Thionylchlorid spielt das in einer inerten Umgebung (reines Dioxan-d_8) gefundene Z/E-Verhältnis keine entscheidende Rolle, da im Reaktionsmedium eine schnelle Z/E-Isomerisierung auftritt. Die spektroskopisch erhaltene Regioselektivität stimmt mit dem präparativen Ergebnis überein und schließt sich eng an das Verhalten von 2a an.



Im Gegensatz zum Thiadiazol-Ringschluß sind hier Methylgruppen bevorzugt vor Methylengruppen. Durch die Reste R^2 = $-CO_2C_2H_5$, $-SO_2C_6H_5$, $-SO_2C_6H_4CH_3$-(p), $-C_6H_5$, $-C_6H_4CH_3$-(p), $-C_6H_4OCH_3$-(p) und $-C_6H_4F$-(p) wird die Reaktivität der CH_2-Gruppen jedoch so erhöht, daß der Ringschluß dann doch vollständig oder weitgehend auf der

Methylenseite stattfindet. Legt man elektronische Effekte für die Veränderung der CH-Acidität zugrunde, dann sollte sich in der Reihe 2l - o eine Korrelation mit σ -Konstanten finden lassen [25]. Das ist jedoch nicht der Fall. Die Beispiele 2s und 2r zeigen, daß auch CC-Doppelbindungen die CH_2-Gruppe, an die sie gebunden sind, aktivieren. Das gilt nicht mehr für Allylreste (2q). Bromsubstituenten bewirken dagegen auch in ß-Stellung zur Methylengruppe noch einen regiospezifischen Ringschluß (Beispiel 2t).

Für die Bildung der 1,2,3-Thiadiazole und der 1,2,3-Selenadiazole sind eng verwandte Mechanismen anzunehmen [26,27]. Im ersten Schritt erfolgt ein Angriff von $SOCl_2$ bzw. $SeO(OH)_2$ an der Hydrazonogruppe. Es entstehen die Kondensationsprodukte A bzw. A', die unter weiterer Abspaltung von HCl bzw. H_2O in die Heterocyclen B bzw. B' übergehen. Bei einem Beispiel konnte die Zwischenstufe B in Form der tautomeren NH-Verbindung isoliert werden [7]. Über eine Vierringwechselwirkung lagert sich die Gruppe Z an den Sauerstoff, und schließlich wird unter Bildung der Heteroaromaten 3/4 bzw. 3'/4' gewöhnlich sehr rasch ZOH eliminiert. Die eigentliche Abgangsgruppe ist somit $OZ^{\ominus}$, im Fall der Semicarbazone also die Carbaminsäure, die in CO_2 und NH_3 zerfällt.


2 Z
k1
k-1
2 E
+ SOCl2, -HCl
bzw.
+ SeO(OH)2, -H2O
+ SOCl2, -HCl
bzw.
+ SeO(OH)2, -H2O
A
A'
k2 -HCl bzw. -H2O
k2' -HCl bzw. -H2O
B
B'
-ZOH
-ZOH
3/4
3'/4'

Die schnelle Einstellung des Gleichgewichts $\underline{2Z} \rightleftharpoons \underline{2E}$ sorgt dafür, daß im Laufe der Reaktion stets ein konstantes Gleichgewichtsverhältnis vorhanden ist.

$$\frac{[\underline{2Z}]}{[\underline{2E}]} = \frac{k_{-1}}{k_1} = \text{const.}$$

Für die Regioselektivität sind die Ringschlußschritte $\underline{A} \longrightarrow \underline{B}$ und $\underline{A'} \longrightarrow \underline{B'}$ mit den Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_2' entscheidend. Nimmt man an, daß sich die Gleichgewichtskonzentrationen durch den Zusatz von Thionylchlorid bzw. Selendioxid nicht wesentlich ändern, dann entspricht das Produktverhältnis $\underline{3}/\underline{3'}$ bzw. $\underline{4}/\underline{4'}$ angenähert dem Ausdruck:

$$\frac{k_2 \cdot k_{-1}}{k_2' \cdot k_1}$$

Unter Berücksichtigung des statistischen Faktors ergeben sich damit für den Ringschluß die folgenden Reaktivitätsverhältnisse:

	$\underline{2} \longrightarrow \underline{3} + \underline{3'}$				$\underline{2} \longrightarrow \underline{4} + \underline{4'}$
	$\underline{b}$	$\underline{c}$	$\underline{d}^{+)}$	$\underline{e}$	$\underline{d}^{+)}$
$\frac{H_{sek.}}{H_{prim.}}$	42	18	42 (35)	18	9 (7)

$^{+)}$Werte mit Z/E = 7 : 93, in Klammern Werte mit Z/E = 6 : 94

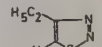
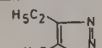
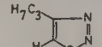
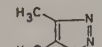
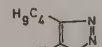
Dieses Ergebnis zeigt, daß in jedem Fall die Reaktivität der Methylenwasserstoffe größer ist als die der Methylwasserstoffe. Durch die Reste R^2 mit Carbonyl-, Sulfonyl-, Vinyl- oder Phenyl-Gruppen wird die Reaktivität der CH_2-Gruppen weiter gesteigert. Die Selektivität ist offensichtlich beim Thiadiazol-Ringschluß größer als bei der Selenadiazolbildung. Außerdem spielt die Abgangsgruppe eine Rolle (bei b, c und e ist Z = $-SO_2C_6H_4CH_3$-(p) und bei d ist Z = $-CONH_2$).

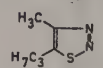
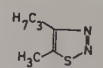
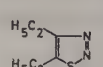
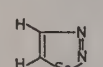
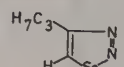
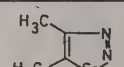
2.3. Spektroskopische Charakterisierung

2.3.1. 4,5-Dialkyl-1,2,3-thiadiazole und -1,2,3-selenadiazole

Die gewonnenen Alkyl-1,2,3-thiadiazole und -1,2,3-selenadiazole wurden eingehend spektroskopisch charakterisiert. In Tabelle 3 sind die ^1H- und ^{13}C-NMR-Daten zusammengefaßt (δ-Werte in $CDCl_3$ bez. TMS als int. Standard). Zu Vergleichszwecken wurden auch die unsubstituierten Stammverbindungen 1,2,3-Thiadiazol 61[27] und 1,2,3-Selenadiazol 62[16] mit aufgenommen.

Tabelle 3:

Verbindung	C-4-Seitenkette					C-5-Seitenkette			
	C-4	C_α	C_β	C_γ	C_δ	C-5	$C_{\alpha'}$	$C_{\beta'}$	$C_{\gamma'}$
61	147.5					136.3 9.00(AB)[38]			
 3b'≡15	165.1	21.6 3.19(q) (^{3}J=7.5Hz)	13.7 1.42(t) (^{3}J=7.5Hz)			129.5 8.14(s) (^{4}J=0.6Hz)			
3b≡16	156.4	11.5 2.40(s)				145.4	9.0 2.33(s)		
 8	161.0	19.1 2.95(q)	12.8 1.36(t)			144.5	8.2 2.58(s)		
 3c',d'≡9	163.5	29.8 3.18(t)	22.6 1.88(m)	13.3 1.01(t)		131.2 8.42(s)			
 3c,d≡10	155.3	11.8 2.65(s)				153.4	18.4 2.95(q) (^{3}J=7.5Hz)	15.4 1.35(t) (^{3}J=7.5Hz)	
	163.7	31.3 2.97(t)	27.5 1.63(m)	21.8 1.22(m)	13.3 0.75(t)	131.0 8.10(s)			

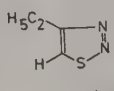
 3e≡14	155.2	11.5 2.62(s)				150.9	26.2 2.88(t) (^{3}J=7.5Hz)	23.9 1.71(m)	13.0 1.00(t) (^{3}J=7.0Hz)
 3p'≡11	160.1	27.9 2.94(t) (^{3}J=7.3Hz)	22.2 1.82(m)	13.2 0.99(t) (^{3}J=7.2Hz)		145.1	8.7 2.55(s)		
 3p≡12	160.2	19.7 3.03(q)	15.6 1.39(t) (^{3}J=7.5Hz)			152.7	18.0 2.94(q)	13.5 1.36(t) (^{3}J=7.4Hz)	
 62	147.1 8.69(A-Teil)[39] (^{3}J=3.8Hz)					143.7 9.39(B-Teil) (^{3}J=3.8Hz)			
 4c'≡43	163.5	31.4 3.16(t) (^{3}J=7.5Hz)	23.0 1.84(m)	13.5 0.98(t) (^{3}J=7.2Hz)		137.6[a] 8.81(s)[b] (^{4}J=0.7Hz)			
 4c≡44	154.5	12.7 2.66(s) (^{5}J=0.6Hz)				162.3	21.9 2.91(q) (^{3}J=7.4Hz)	17.8 1.36(t) (^{3}J=7.4Hz)	

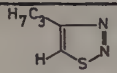
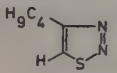
a) $^1J_{C,Se}$ = 132.8 Hz; b) $^2J_{H,Se}$ = 41.2 Hz

Wie bei dem 1,2,3-Thiadiazol 61 liegt auch in den ^{13}C-NMR-Spektren der Alkylderivate der dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoff C-4 stets bei tieferem Feld als der dem Schwefel benachbarte Kohlenstoff C-5. Eine analoge Aussage läßt sich auch für 1,2,3-Selenadiazol 62 und sein Propylderivat 43 machen, wogegen sich im 5-Ethyl-4-methyl-1,2,3-selenadiazol 44 die Verhältnisse umkehren.

Das Resonanzsignal eines Ring-C-Atoms wird bei Alkylsubstitution grundsätzlich nach tiefem Feld verschoben, während der ß-ständige Ringkohlenstoff gleichzeitig einen, wenn auch schwächeren, Hochfeldshift erfährt. Besonders deutlich wird dies in den monosubstituierten 1,2,3-Thiadiazolen 9, 13, 15 (siehe Tabelle 4). Analoges gilt für das 1,2,3-Selenadiazol 43 ($\Delta\delta$ C-4 = +16.4 ppm, $\Delta\delta$ C-5 = -6.1 ppm).

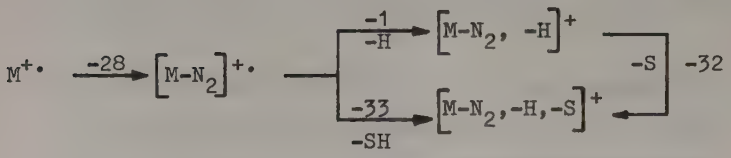
Tabelle 4: ^{13}C-NMR-Daten der Ringkohlenstoffe von 9, 13 und 15 im Vergleich mit 61

Verbindung	C-4	Verschiebung $\Delta\delta$ gegenüber 61	C-5	Verschiebung $\Delta\delta$ gegenüber 61
61	147.5	---	136.3	---
 3b' ≡ 15	165.1	+ 17.6	129.5	- 6.8

 3c',d'≡9	163.5	+ 16.0	131.2	- 5.1
 3e'≡13	163.7	+ 16.2	131.0	- 5.3

Die IR-Spektren der alkylsubstituierten 1,2,3-Thiadiazole und 1,2,3-Selenadiazole zeigen im Bereich 2860 - 2980 cm^{-1} eine ausgeprägte Absorption der aliphatischen C-H-Valenzschwingungen. Die monosubstituierten Verbindungen 9, 13 und 43 weisen darüberhinaus eine schwächere Bande bei 3100 cm^{-1} auf, die der ungesättigten =C-H-Valenzschwingung entspricht. Zwischen 1370 und 1520 cm^{-1}, d.h. im Absorptionsbereich der C-H-Deformationsschwingungen und der heteroaromatischen Ringschwingungen treten bei allen Verbindungen drei Banden mittlerer Intensität in Erscheinung, die im disubstituierten Fall mit rund 140 cm^{-1} einen größeren Wellenzahlenbereich umfassen als im monosubstituierten Fall (ca 60 cm^{-1}). Im fingerprint-Gebiet weisen die 1,2,3-Thiadiazole eine starke Absorption auf, deren Lage mit 1235 $\pm$ 5 cm^{-1} charakteristisch für diese Systeme ist. Bei den 1,2,3-Selenadiazolen 43 und 44 erscheint eine vergleichbare Bande bei 1270 cm^{-1}.

Die in den Massenspektren der Alkyl-1,2,3-thiadiazole nur mit geringer Intensität erscheinenden Molekül-Ionenradikale zeigen die folgenden charakteristischen Zerfallsprozesse:



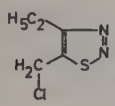
Der einleitenden Stickstoff-Eliminierung folgt also eine H- oder SH-Abspaltung. Eine CS-Eliminierung aus zu Thioketen-Radikalionen umgelagerten $\left[M-N_2\right]^{+\cdot}$-Fragmenten[37] tritt in keinem Fall wesentlich in Erscheinung. Die monosubstituierten Verbindungen 9, 13 und das 4,5-Dimethyl-1,2,3-thiadiazol 16 haben den Basispeak bei m/e = 71, entsprechend einem $C_3H_3S^+$-Ion. Dieses entsteht durch Abspaltung von Alkylradikalen aus dem $\left[M-N_2\right]^{+\cdot}$-Radikal-Kation und zerfällt im weiteren Verlauf in Acetylen und HCS^+ (m/e = 45) oder eliminiert Schwefel unter Bildung von $C_3H_3^+$ (m/e =39). In den Spektren der disubstituierten 1,2,3-Thiadiazole 8, 10 und 14 liegt der Basispeak bei m/e = 85, entsprechend einem $C_4H_5S^+$-Ion, aus dem durch CS-Eliminierung das Ion $C_3H_5^+$ (m/e = 41) entsteht.

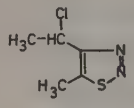
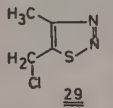
In den Massenspektren der beiden 1,2,3-Selenadiazole 43 und 44 fehlen die Molekül-Ionenpeaks; es treten lediglich $[M+1]^+$-Signale geringer Intensität (< 1%) in Erscheinung. Neben Fragmenten, die durch sukzessive Abspaltung von Alkylradikalen gebildet werden, beherrschen die Peaks der Bruchstücke $[M-N_2]^{+\cdot}$ mit m/e = 148/146 und $[M-N_2-SeH]^+$ mit m/e = 67 (100%) die Spektren.

2.3.2 α-Chlor-4,5-dialkyl-1,2,3-thiadiazole

Die ^1H- und ^{13}C-NMR-Daten der Monochloride 27 - 29[+)] sind in Tabelle 5 zusammengefaßt (δ-Werte in $CDCl_3$ bez. TMS als int. Standard).

Tabelle 5:

Verbindung	C-4-Seitenkette			C-5-Seitenkette	
	C-4	C_α	C_β	C-5	$C_{\alpha'}$
 27	162.5	20.4 2.98(q) (^3J=7.5Hz)	13.9 1.36(t) (^3J=7.5Hz)	146.4	33.6 4.78(s)

 28	160.0	49.1 5.41(q) (^{3}J=6.9Hz)	24.3 2.14(d) (^{3}J=6.9Hz)	149.0	9.4 2.65(s)
 29	157.2	12.1 2.66(s)	---	146.8	33.8 4.78(s)

Das halogentragende C-Atom wird auf Grund der Elektronegativität des Chlors stark entschirmt und sein ^{13}C-NMR-Signal entsprechend tieffeldverschoben. Bei Chlorsubstitution an der Methylgruppe in 5-Position beträgt die Verschiebung ca 25 ppm (27, 29), die α-Substitution in der C-4-Seitenkette bewirkt einen Tieffeldshift von 30 ppm (28). Das ß-ständige C-Atom der Alkylseitenkette im Chlorid 28 wird ebenfalls noch relativ stark entschirmt und sein Signal um 11.5 ppm tieffeldverschoben. Die Wirkung des Chlorsubstituenten auf die Ring-C-Atome besteht demgegenüber in geringen Signalverschiebungen, die bis auf eine Ausnahme ($\Delta\delta$C-4 = -1.0 ppm in Verbindung 28) stets zu tiefem Feld erfolgen.

Die IR-Spektren der Chloride 27 und 29 zeigen im Bereich 2860 - 3040 cm^{-1} die Absorptionen der aliphatischen C-H-Valenzschwingungen, wobei die Cl-tragenden CH_2-Gruppen im höheren Teil dieses Frequenzbereichs absorbieren. Die Absorptionen der C-Cl-Valenzschwingung erscheinen in Form einer intensiven Doppelbande im Bereich 690 - 735 cm^{-1}.

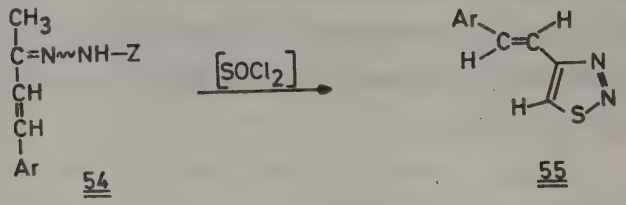
In den Massenspektren der Chloride 27 und 29[+)] erscheint die Peakgruppe des Molekül-Ions nur mit geringer Intensität (< 5%). Die Eliminierung von N_2 bzw. Cl aus dem Molekül-Ionenradikal führt zu Bruchstücken, die im Spektrum ebenfalls relativ geringe Intensität aufweisen (11 - 18%), während das $\left[M\text{-}Cl, -N_2\right]^+$-Fragment in beiden Fällen den Basispeak darstellt.

[+)] 29 = 5-Chlormethyl-4-methyl-1,2,3-thiadiazol; entsteht bei der Reaktion von 2-Butanon-tosylhydrazon mit $SOCl_2$ neben 16 in einem säulenchromatographisch nicht trennbaren 45:65-Gemisch mit 4-Ethyl-1,2,3-thiadiazol 15.

3. Synthese von 1,2,3-Thiadiazolen mit ungesättigten Seitenketten

3.1. Prinzipielle Synthesewege

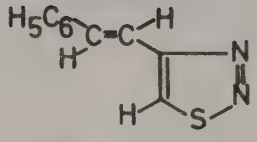
Die Ausdehnung des von HURD und MORI[7] entwickelten Syntheseprinzips auf Enone bietet einen direkten Zugang zu 1,2,3-Thiadiazolen mit ungesättigten Seitenketten. Auf diese Weise wurden aus den Tosylhydrazonen[28] bzw. den Semicarbazonen[29] von 4-arylsubstituierten 3-Buten-2-onen 54 mehrere 1,2,3-Thiadiazolsysteme 55 hergestellt, die ausschließlich in der E-Konfiguration vorliegen.



54 55

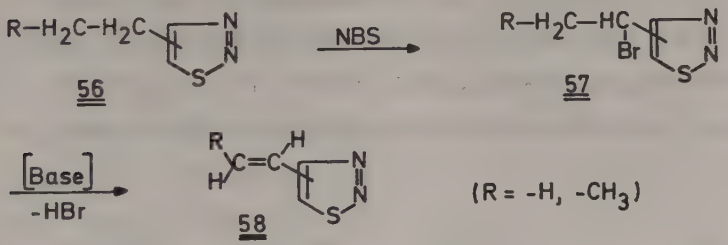
Z = $-SO_2C_6H_4CH_3$-(p): Ar = $-C_6H_5$ (⟶ 32)[28]

Z = $-CONH_2$: Ar = $-C_6H_5$, $-C_6H_4Br$-(p), $-C_6H_4Cl$-(p), $-C_6H_4CH_3$-(p), $-C_6H_4OCH_3$-(p), 2-Thienyl, $-CH=CH-C_6H_5$



32 Fp.=85°C

Die analoge Synthese der einfachsten Vertreter dieser Stoffklasse, der unsubstituierten Vinyl-1,2,3-thiadiazole, ist wegen der starken Polymerisationstendenz der Ausgangsketone nicht möglich. Stattdessen muß ein Umweg über die 4,5-Dialkyl-1,2,3-thiadiazole 56 beschritten werden. Diese lassen sich mit N-Bromsuccinimid in der α-Stellung zum Heterocyclus radikalisch bromieren. Die anschließende Dehydrohalogenierung der Bromide 57 durch Basen führt zur Bildung von 4- oder 5-Vinyl-1,2,3-thiadiazolen 58.

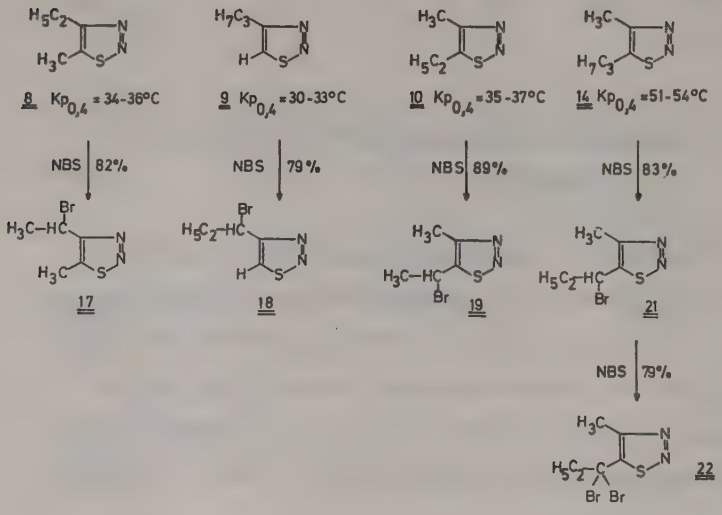


3.2. Darstellung der α-bromierten 4,5-Dialkyl-1,2,3-thiadiazole

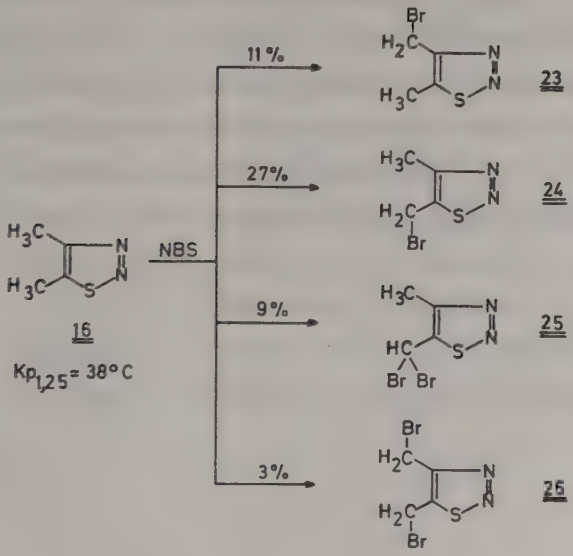
Zur Einführung eines Bromsubstituenten in Allylstellung dient im allgemeinen die WOHL-ZIEGLER-Reaktion [32]. Sie verwendet N-Bromsuccinimid in siedendem CCl_4 als Halogenierungsmittel, verläuft nach einem Radikalkettenmechanismus und wird durch Radikalbildner wie Dibenzoylperoxid eingeleitet [33]. Die 4,5-Dialkyl-

1,2,3-thiadiazole 8 - 10 und 14 lassen sich auf diese Weise in guten Ausbeuten in die α-Bromide 17 - 19 und 21 überführen [30]. Bei 1,2,3-Selenadiazolen wird unter diesen Bedingungen durch NBS der heterocyclische Ring abgebaut [31].

Die Bromierung gelingt also sowohl in 4- wie in 5-Stellung, erfolgt nur in der α -Position zum Heterocyclus und liefert bei äquimolarem Einsatz der Reaktionspartner ausschließlich Monobromide. Bei der Konkurrenz von Methyl- und Methylengruppen werden regiospezifisch die Methylengruppen angegriffen. Auch ein Überschuß an NBS bewirkt keine Bromierung der Methylgruppe, vielmehr entstehen durch einen erneuten Angriff der α-HCBr-Gruppe Dibromide des Typs 22.



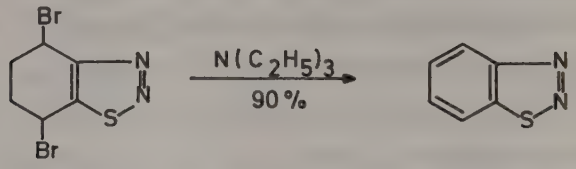
Stehen für die Reaktion keine Methylenwasserstoffe zur Verfügung wie im 4,5-Dimethyl-1,2,3-thiadiazol 16, so werden - bei allerdings wesentlich längeren Reaktionszeiten und mit schlechteren Ausbeuten - auch Methylgruppen bromiert. 16 liefert auf diese Weise ein Gemisch aus den Monobromiden 23, 24 und den Dibromiden 25, 26. Außerdem werden größere Mengen an nicht umgesetztem 16 zurückgewonnen. Bei den Reaktionsausbeuten fällt auf, daß die dem S-Atom des Heterocyclus benachbarte Methylgruppe offenbar leichter bromiert wird als die Methylgruppe in 4-Stellung. Eine ähnliche Tendenz wird auch bei den Alkyl-1,2,3-thiadiazolen 8 - 10 und 14 sichtbar. Erfolgt die Bromierung an der Alkylfunktion in der 5-Stellung, so liegen die Ausbeuten höher als im umgekehrten Fall.



3.3. Basische Dehydrohalogenierung der α-Brom-4,5-dialkyl-1,2,3-thiadiazole

3.3.1. Dehydrobromierung mit tertiären Aminen

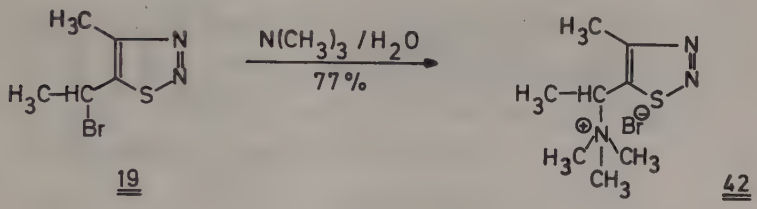
Zur Darstellung von 1,2,3-Benzothiadiazol 60 aus 4,7-Dibrom-4,5,6,7-tetrahydro-1,2,3-benzothiadiazol 59 hat sich die HBr-Eliminierung mit Triethylamin bewährt [34].



59 60

Eine wesentliche Triebkraft für diese Reaktion, die Aromatisierung des Sechsringes, ist bei den offenkettigen α-Bromalkyl-1,2,3-thiadiazolen nicht gegeben. Dementsprechend führt der Versuch einer Dehydrobromierung von 4-(α-Bromethyl)-5-methyl-1,2,3-thiadiazol 17 durch Kochen in Triethylamin nicht zum Erfolg. Auch bei längerer Reaktionsdauer wird 17 nahezu quantitativ zurückerhalten. Eine 40%ige wässrige Lösung von Trimethylamin bewirkt ebenfalls keine Eliminierung. Vielmehr dominiert eindeutig die S_N1-Reaktion

und es entsteht aus 5-(α -Bromethyl)-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 19 das salzartige Trimethylammoniumbromid 42 in guter Ausbeute.

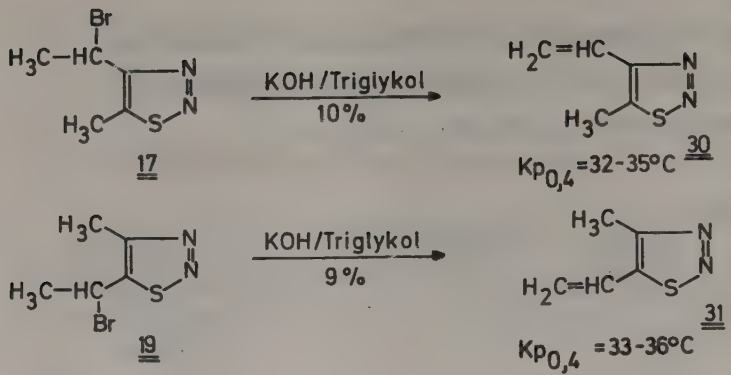


19 42

Fp = 208°C (Zers.)

3.3.2. Dehydrobromierung mit Kaliumhydroxid/Triglykol

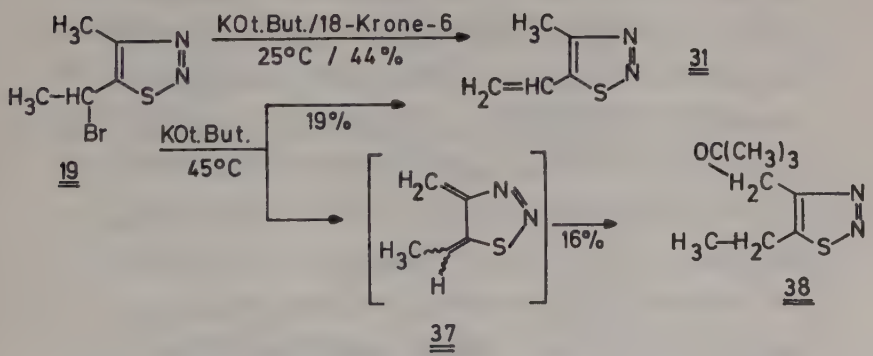
Durch Verwendung des Systems Kaliumhydroxid/Triglykol läßt sich die HBr-Eliminierung aus 17 und 19 unter Bildung der Olefine 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazol 30 und 4-Methyl-5-vinyl-1,2,3-thiadiazol 31 erzwingen [28]. Allerdings sind die Ausbeuten an den Eliminierungsprodukten nur mäßig, da unter diesen stark basischen Reaktionsbedingungen bevorzugt der heterocyclische Ring der Bromide abgebaut wird [35].



3.3.3. Dehydrobromierung mit Kalium-tert.butylat

Eine wesentliche Steigerung der Olefin-Ausbeuten läßt sich durch Verwendung von Kalium-tert.butylat, in einem Gemisch aus tert. Butanol und Benzol, erzielen. Die Reaktion 17 ⟶ 30 verläuft dann bereits bei Raumtemperatur in 67%iger Ausbeute. Die Bildung eines Substitutionsproduktes unterbleibt. Für die Dehydrobromierung von 19 zu 31 ist eine Temperaturerhöhung auf 45°C notwendig. Neben der Eliminierung beobachtet man allerdings in fast demselben Umfang eine nukleophile Substitution, die zur Bildung des Ethers 5-Ethyl-4-(tert.butoxymethyl)-1,2,3-thiadiazol 38 führt. Der neue Substituent befindet sich in der Seitenkette an C-4 und nicht wie erwartet in der 5-Position. Hier erfolgt zunächst eine 1,4-Eliminierung

zum "chinoiden" Intermediat 37, dessen Lebensdauer in dieser Umgebung auf Grund einer starken Herabsetzung der Mesomerie allerdings so klein ist, daß es sich nicht ^{1}H-NMR-spektroskopisch erfassen läßt. Vielmehr wird spontan durch regiospezifische Addition von tert. Butanol das 1,4-Addukt 38 gebildet. Das tert. Butoxid-Anion ist also offensichtlich für einen Angriff vom S_N2-Typ zu voluminös. Daher verläuft die Substitution ausschließlich nach einem 1,4-Eliminierungs-Additions-Mechanismus (1,4-E,A). Durch Zugabe katalytischer Mengen eines Kronenethers (18-Krone-6) läßt sich diese Konkurrenzreaktion völlig zugunsten der 1,2-Eliminierung unterdrücken, die zum Olefin 31 führt [36].

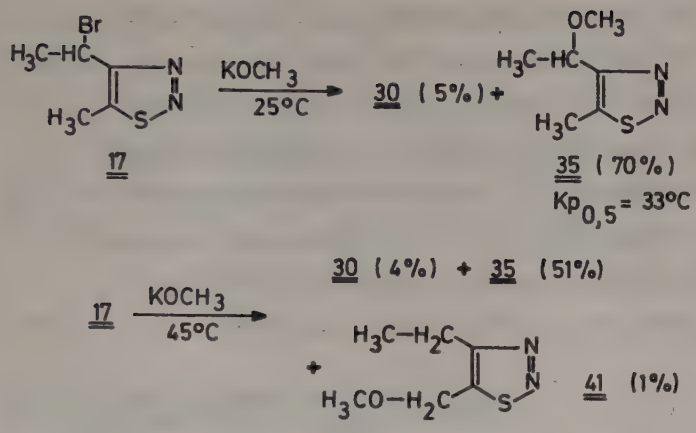


19 31 37 38

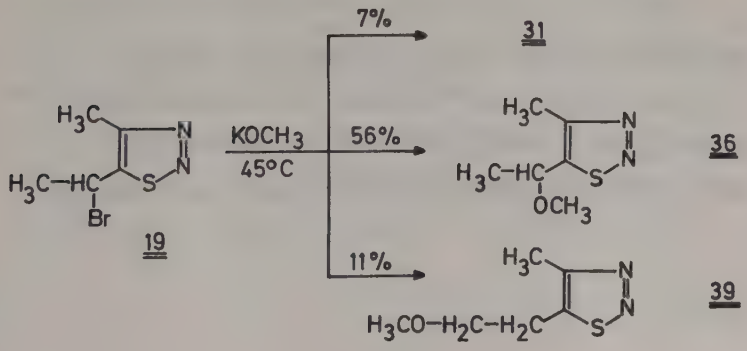
Versuche, aus dem Bromid 18 durch Reaktion mit Kalium-tert.butylat zum 4-Propenyl-1,2,3-thiadiazol 34 zu gelangen, scheitern an der starken Neigung des Systems zur Polymerisation. Das Alkoholat bewirkt eine spontane Polymerisierung unter nahezu quantitativer HBr- und N_2-Abspaltung. Es lassen sich keinerlei monomere Reaktionsprodukte isolieren.

3.3.4. Dehydrobromierung mit Kalium-methylat

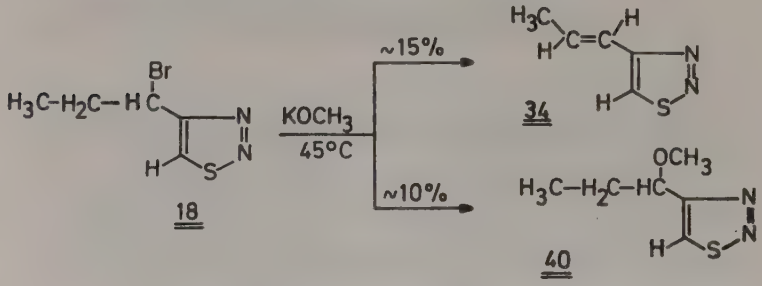
Verwendet man Kalium-methylat in Methanol/Benzol als Eliminierungsreagens, so wird das Verhältnis zwischen Eliminierung und Substitution erwartungsgemäß auf die Seite der nukleophilen Substitution verschoben, d.h. das Brom wird durch den Methoxy-Rest bevorzugt anionisch verdrängt. Daher entsteht aus 17 bei Raumtemperatur überwiegend der Ether 4-(α -Methoxyethyl)-5-methyl-1,2,3-thiadiazol 35, während die Eliminierung zu 30 nur eine untergeordnete Rolle spielt. Auch eine Temperaturerhöhung, welche die Eliminierung begünstigen sollte, bringt keine wesentliche Änderung der Produktanteile. Allerdings entstehen dann auch Spuren eines 1,4-E,A-Produktes, nämlich des Ethers 4-Ethyl-5-methoxymethyl-1,2,3-thiadiazol 41.



Das Bromid 19 liefert durch Umsetzung mit Kaliummethylat bei 45°C ebenfalls nur geringe Anteile an Olefin 31. Auch hier überwiegt die Substitution unter Bildung des Ethers 5-(α -Methoxyethyl)-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 36 stark. Daneben läßt sich auch der Ether 5-(ß-Methoxyethyl)-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 39 isolieren, der nach einem 1,2-Eliminierungs-Additions-Mechanismus aus dem Bromid 19 gebildet wird.



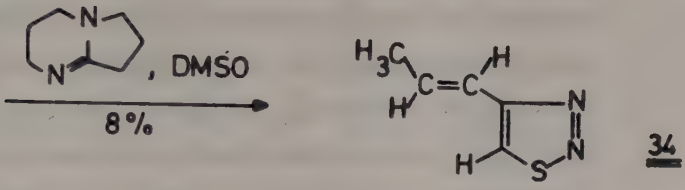
Bei der Reaktion des Bromids 18 mit Kalium-methylat bei 45°C drehen sich die Produktanteile um. Jetzt wird die Bildung von 4-Propenyl-1,2,3-thiadiazol 34 gegenüber der Bildung des Ethers 4-(α-Methoxypropyl)-1,2,3-thiadiazol 40 begünstigt. Beide Substanzen sind durch säulenchromatographisch nicht abtrennbare Nebenprodukte verunreinigt. Die genannten Ausbeuten sind Rohausbeuten.



3.3.5. Dehydrobromierung mit 1,5-Diazabicyclo [4.3.0] non-5-en

Durch Umsetzung mit einem 100%igen Überschuß an 1,5-Diazabicyclo [4.3.0] non-5-en läßt sich aus dem Bromid 18 das Olefin 34 erhalten. Obwohl keinerlei monomere Nebenprodukte anfallen, liegen die Ausbeuten,

auch bei Variation der Reaktionstemperatur, nur bei rund 8%.



3.4. Spektroskopische Charakterisierung

3.4.1. α-Brom-4,5-dialkyl-1,2,3-thiadiazole

In den IR-Spektren der Monobromide 17 - 19, 21 und des Dibromids 22 liegen die Absorptionen der aliphatischen C-H-Valenzschwingungen im Bereich 2830 - 2990 cm^{-1}, bei den Verbindungen 23 und 24 mit einer $-CH_2$-Br-Gruppe umfassen sie den Bereich 2850 - 3040 cm^{-1}. Das Bromid 18 zeigt zusätzlich eine Absorption bei 3090 cm^{-1}, die der ungesättigten =C-H-Valenzschwingung entspricht. Die Absorptionen der C-Br-Valenzschwingung treten gewöhnlich bei Wellenzahlen unterhalb 650 cm^{-1} auf und sind daher in den vorliegenden Spektren nicht erfaßt.

In den Massenspektren der Monobromide 17 - 19, 21, 23 und 24, sowie des Dibromids 22 erscheint die Peakgruppe des Molekül-Ions nur mit geringer Inten-

sität (< 5%) und wird von $[M+1]^+$-Signalen begleitet. Aus dem Molekül-Ionenradikal werden zunächst ein Br-Atom und das vorgebildete N_2-Molekül abgespalten. Das resultierende $[M-Br, -N_2]^+$-Fragment stellt im Spektrum der Bromide 23 und 24 den Basispeak dar (m/e = 85). Alle anderen Bromverbindungen haben den Basispeak bei m/e = 59, mit Ausnahme des Monobromids 18, das keine direkt an den 1,2,3-Thiadiazolring gebundene Methylgruppe besitzt. Auf Grund dieser Tatsache liegt es nahe, dem m/e•59-Fragment eine Thioacetyl-Struktur zuzuschreiben.

Die ^{13}C-NMR-Daten der in α-Stellung bromierten Alkyl-1,2,3-thiadiazole 17 - 26 sind in Tabelle 6 zusammengefaßt (δ-Werte in $CDCl_3$ bez. TMS als int. Standard).

Tabelle 6:

Verbindung	C-4-Seitenkette				C-5-Seitenkette			
	C-4	C_α	C_β	C_γ	C-5	$C_{\alpha'}$	$C_{\beta'}$	$C_{\gamma'}$
17	160.1	38.0	25.0	---	148.3	9.4	---	---
18	163.7	46.3	32.0	12.3	133.8	---	---	---
19	155.5	12.6	---	---	154.1	35.3	28.5	---
20[+)]	159.2	45.3	31.3	12.6	148.4	9.4	---	---
21	155.5	12.4/5	---	---	152.9	43.2	34.6	12.4/5
22	156.2	12.6	---	---	155.5	56.3	45.2	14.8

23	156.5	21.2	---	---	150.2	9.6	---	---
24	157.5	12.2	---	---	146.8	17.9	---	---
25	154.1	12.8	---	---	153.1	23.7	---	---
26	156.4	20.2	---	---	151.1	16.9	---	---

Der Br-tragende Kohlenstoff wird durch den elektronegativen Halogensubstituenten stark entschirmt und sein ^{13}C-NMR-Signal entsprechend nach tiefem Feld verschoben. Die Differenz beträgt 8 - 10 ppm bei den Bromderivaten 23 und 24 sowie 16.5 - 19 ppm bei den übrigen Monobromiden und liegt damit um 10 - 15 ppm niedriger als in den analogen Chlorverbindungen (siehe Kap. 2.3.2). Dies spiegelt die Abnahme der Elektronegativität vom Chlor zum Brom wider. Die Entschirmung wirkt sich auch auf das zum Brom ß-ständige C-Atom der Seitenkette aus und hat noch einen relativ starken Tieffeldshift zur Folge, der zwischen 9.1 ppm (20) und 13.1 ppm (18) liegt. Der γ-ständige Kohlenstoff wird dagegen um 0.5 - 1 ppm hochfeld-verschoben (γ-Effekt). Wie Beispiel

---

+) 20 = 4-(α-Brompropyl)-5-methyl-1,2,3-thiadiazol; entsteht bei der NBS-Bromierung des Isomerengemisches 11/12 als Hauptprodukt.

22 zeigt, ist dies bei Einführung eines zweiten Bromsubstituenten nicht mehr der Fall. Im Vergleich zum nichtbromierten 1,2,3-Thiadiazol 14 ist im Dibromid 22 auch das γ-C-Atom der Alkylseitenkette nach tiefem Feld verschoben ($\Delta\delta$ = 1.6 ppm).
Die Wirkung des Bromsubstituenten auf die Ringkohlenstoffe C-4 und C-5 zeigt keine einheitliche Tendenz. Jedoch wird, unabhängig davon, ob die Seitenkette in der 4- oder 5-Position bromiert wird, der dem Schwefel benachbarte Kohlenstoff C-5 stärker beeinflußt als C-4. Das Signal von C-5 wird grundsätzlich nach tiefem Feld verschoben ($\Delta\delta$= 0.7 - 4.8 ppm), während bei C-4 auch ein Hochfeldshift auftreten kann (20: $\Delta\delta$= -0.9 ppm).

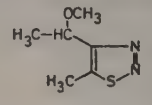
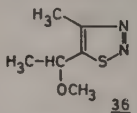
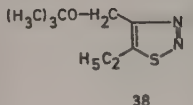
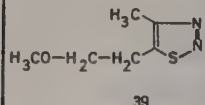
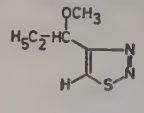
3.4.2. Alkoxy-substituierte 4,5-Dialkyl-1,2,3-thiadiazole

Die IR-Spektren der Ether 35, 36, 38 und 39 zeigen übereinstimmend die Absorptionen der C-H-Valenzschwingungen im Bereich 2800 - 3000 cm^{-1}, darunter auch die der an den Ethersauerstoff gebundenen Alkylgruppen, die im langwelligen Teil dieses Bereichs erscheinen. Die mit starker Intensität auftretenden Absorptionen der C-O-Valenzschwingungen liegen im Bereich 1060 - 1140 cm^{-1}. Das Spektrum des Ethers 38 weist bei 1365 bzw. 1390 cm^{-1} die charakteristische Doppelbande für tert. Butyl-Gruppen auf.

Das Molekül-Ion und die stets auftretenden $\left[M+1\right]^+$-Fragmente zeigen in den Massenspektren der Methylether 35, 36, 39 und 41 Signale mit sehr geringer Intensität (< 3%). Mit Ausnahme des Massenspektrums von 41 gilt dies auch für den Peak der $\left[M-N_2\right]^{+\cdot}$-Fragmente. Die Spektren der isomeren Ether 35 und 36 werden beherrscht vom $C_3H_7O^+$-Signal (m/e = 59), das in beiden Fällen den Basispeak darstellt. 39 zeigt den Basispeak bei m/e = 45, gemäß einem $C_2H_5O^+$-Ion, Verbindung 41 bei m/e = 85, was einem $\left[M-N_2, -C_2H_5O\right]^+$-Fragment entspricht. Im Massenspektrum des tert. Butylethers 38 erscheinen Molekül-Peak und Signal des $\left[M-N_2\right]^{+\cdot}$-Fragments ebenfalls mit geringer Intensität (3 bzw. 6%). Den Basispeak bildet hier das tert. Butyl-Ion $(CH_3)_3C^+$ (m/e = 57).

Tabelle 7 bietet eine Zusammenfassung der ^{13}C-NMR-Verschiebungen der Ether 35, 36 und 38 -40 (δ-Werte in $CDCl_3$ bez. TMS als int. Standard).

Tabelle 7:

Verbindung	C-4-Seitenkette				C-5-Seitenkette		
	C_α	C_β	C_γ	C-4	C-5	$C_{\alpha'}$	$C_{\beta'}$
 35	72.7	20.4 56.0 (OCH_3)	---	160.3	148.2	8.9	---
 36	12.5	---	---	154.6/9		72.6 56.9	23.1 (OCH_3)
 38	56.7 27.6 (CH_3 der tert.Butyl-gruppe) 74.2 (C-O)	---	---	157.1/9		18.8	16.3
 39	12.3	---	---	156.1	147.7 58.7 (OCH_3)	26.1	70.7
 40	79.2	29.2 57.3 (OCH_3)	9.4	165.6	132.2	---	---

Werden 1,2,3-Thiadiazole in der aliphatischen Seitenkette alkoxy-substituiert, so wird im ^{13}C-NMR-Spektrum

das zum OR-Rest α-ständige C-Atom sehr stark tieffeldverschoben ($\Delta\delta$= 44.9 ppm bei 38, $\Delta\delta$ = 55.3 ppm bei 39). Das Signal des ß-ständigen Kohlenstoffs erfährt gleichfalls einen Tieffeldshift ($\Delta\delta$= 6.6 ppm bei 40 und 7.7 ppm bei 36, 39), während das γ-C-Atom der Seitenkette zu höherem Feld verschoben wird ($\Delta\delta$= -3.9 ppm bei 40). Bei den Ring-C-Atomen werden sowohl Hoch- als auch Tieffeldverschiebungen beobachtet. Am stärksten ist der Effekt am C-5-Atom im Methylether 39 (Hochfeldshift $\Delta\delta$= -5.7 ppm).

3.4.3. 1,2,3-Thiadiazole mit ungesättigten Seitenketten

Die IR-Spektren der Olefine 30, 31 und 34 zeigen im Bereich 2825 - 3100 cm^{-1} die Absorptionen der aliphatischen und olefinischen C-H-Valenzschwingungen, wobei die Alken-C-H-Bindungen im höheren Teil dieses Frequenzbereichs absorbieren. Die C=C-Doppelbindungs-Valenzschwingungen erscheinen im Spektrum von 30 und 31 bei 1630 bzw. 1620 cm^{-1}, in dem von 34 bei 1635 cm^{-1}. Im Spektrum von 30 treten bei 985 bzw. 925 cm^{-1}, in dem von 31 bei 973 bzw. 920 cm^{-1} die Doppelbanden der C-H "out-of-plane"-Deformationsschwingung monosubstituierter Olefine auf. Im IR-Spektrum des disubstituierten Olefins 34 liegt eine entsprechende Bande mit starker Intensität bei 965 cm^{-1}. Diese Absorptionslage stellt einen Beweis für die trans-Konfigu-

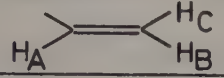
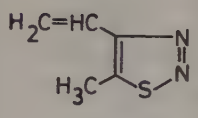
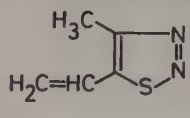
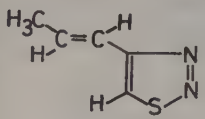
ration des Olefins dar, da die C-H "out-of-plane"-Deformationsschwingung cis-disubstituierter Alkene um 700 cm^{-1} erscheint.

Die isomeren Vinylverbindungen 30 und 31 einerseits und 34 andererseits zeigen in ihren Massenspektren ein nur teilweise übereinstimmendes Fragmentierungsverhalten. Der einleitenden N_2-Eliminierung aus dem Molekül-Ionenradikal folgt in beiden Fällen eine H-Abspaltung zu einem Bruchstück mit m/e = 97. Dieses stellt im Spektrum von 34 den Basispeak dar. Durch Verlust eines C_2H_3-Radikals bildet sich aus dem $\left[M-N_2\right]^{+\cdot}$-Fragment bei den Vinyl-Verbindungen 30 und 31 ein Ion mit m/e = 71, das anschließend in Acetylen und HCS^+ (m/e = 45) zerfällt oder Schwefel eliminiert, was zu einem $C_3H_3^+$-Ion mit m/e = 39 führt. Bei Abspaltung eines C_3H_3-Radikals aus dem $\left[M-N_2-H\right]^+$-Fragment entsteht ein $\left[C_2H_2S\right]^{+\cdot}$-Bruchstück (m/e = 58), das in beiden Fällen den Basispeak bildet. Im Massenspektrum von 34 dagegen tritt dieses Signal nur mit einer minimalen Intensität von 4% in Erscheinung.

Die ungesättigten Seitenketten der 1,2,3-Thiadiazole 30 und 31 stellen im ^{1}H-NMR-Spektrum ABC-Systeme dar, die Seitenkette in Verbindung 34 bildet ein ABX_3-System. Die Absorptionen mit den zugehörigen Kopplungskonstanten sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8: ^{1}H-NMR-Absorptionen von 30, 31 und 34

(δ-Werte in $CDCl_3$ bez. TMS als int. Standard)

Verbindung	ungesättigte Seitenkette 	übrige Absorptionen
 30	6.84 6.34 (H_C) 5.65 (H_B) ABC: $^2J_{B,C}$ = 1.8 Hz $^3J_{cis}$ =10.7 Hz $^3J_{trans}$=17.5 Hz	2.60 (s, CH_3)
 31	6.79 5.74 (H_C) 5.65 (H_B) ABC: $^2J_{B,C} \leq$ 1.0 Hz $^3J_{cis}$ = 10.8 Hz $^3J_{trans}$ = 17.3 Hz	2.71 (s, CH_3)
 34	6.77 (m) AB-Teil von ABX_3	8.22 (s, =CH) 1.97 (m, X_3-Teil von ABX_3)

Die ^{13}C-NMR-Daten der drei Olefine 30, 31 und 34 sind in Tabelle 9 aufgelistet (δ -Werte in $CDCl_3$ bez. TMS als int. Standard).

Tabelle 9:

Verbindung	C-4-Seitenkette				C-5-Seitenkette		
	C-4	C_α	C_β	C_γ	C-5	$C_{\alpha'}$	$C_{\beta'}$
30	157.3	124.6	119.6	---	145.9	9.4	---
31	155.5	12.5	---	---	148.1	123.2	123.7
34	161.3	120.3	128.9	18.4	132.6	---	---

Im Vergleich zu den entsprechenden aliphatisch substituierten 1,2,3-Thiadiazolen ist in den ^{13}C-NMR-Spektren dieser drei Olefine der Ringkohlenstoff in Nachbarschaft zur Doppelbindung um 2.2 ppm (34) - 5.3 ppm (31) zu hohem Feld verschoben. Das zweite Ring-C-Atom und die CH_3-Kohlenstoffe erfahren dagegen einen geringen Tieffeldshift.

4. Diels-Alder-Reaktionen von 1,2,3-Thiadiazolen mit ungesättigten Seitenketten

4.1. Erfolglose Versuche

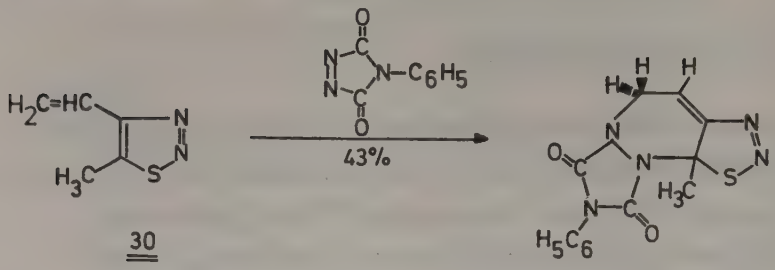
Da auch Aromaten und Heteroaromaten mit einer Doppelbindung in der Seitenkette wie z.B. Styrol und seine Derivate[41-43] oder Vinylpyrrole[44] als Dienkomponente in $\left[4\pi + 2\pi\right]$-Cycloadditionen fungieren können, wurde das Reaktionsverhalten von 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazol 30 mit einer Reihe von reaktiven Dienophilen untersucht. Im einzelnen wurden der Dimethyl- bzw. Diethylester der Acetylendicarbonsäure, Maleinsäureanhydrid sowie Tetracyanoethylen getestet. In benzolischer Lösung läßt sich im Temperaturbereich von 20 - 80°C in keinem der genannten Fälle eine nennenswerte Umsetzung beobachten.

4.2. Erfolgreiche Umsetzung mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTD)

4.2.1. Reaktion von 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazol 30

4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTD), das als eines der reaktivsten Dienophile bekannt ist[53], geht mit der Vinylverbindung 30 bereits bei Raumtemperatur eine Cycloadditionsreaktion ein. Bei Zugabe einer äquimolaren Menge PTD zu einer Lösung von 30 in Aceton läßt sich nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden das

1:1-Addukt 45 mit einer Ausbeute von 43% isolieren.



30

45 Fp = 165°C (Zers.)

Die Charakterisierung von 45 gelingt mit Hilfe der Kernresonanzspektren sowie durch IR- und Massenspektren.

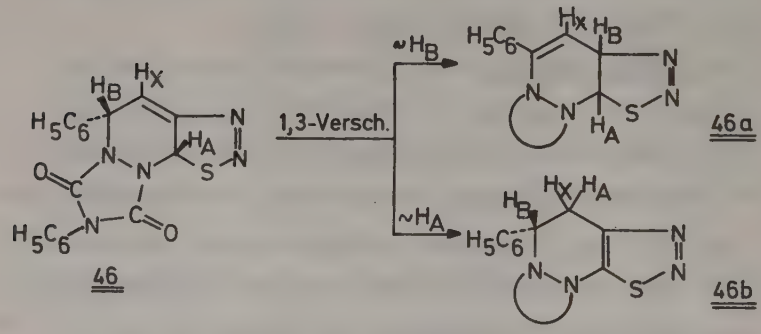
Im Massenspektrum erscheint der Molekülpeak bei m/e = 301 (14%). Bei der Fragmentierung wird durch Spaltung des 1,2,4-Triazolinrings das tricyclische System 45 zu einem Bicyclus mit zwei N=N-Doppelbindungen abgebaut (m/e = 154, 24%). Dieser Ringabbau wird durch eine CO-Eliminierung eingeleitet (m/e = 273, 41%) und ist vom Auftreten intensiver Peaks bei m/e = 119 (73%, C_6H_5-$NCO^{\ulcorner+\cdot}$) und m/e = 91 (27%, C_6H_5-$N^{\ulcorner+\cdot}$) begleitet. Im folgenden spaltet sich N_2 aus dem Sechsringteil des Bicyclus ab, wobei sich die Vinylverbindung 30 zurückbildet (m/e = 126, 61%). Die weitere Fragmentierung stimmt völlig mit der im Massenspektrum von 30 überein.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum liegt das Aromatenmultiplett bei δ = 7.40 - 7.53 ppm; das Singulett der CH_3-Gruppe erscheint bei δ = 1.62 ppm. Die übrigen drei Protonen bilden ein ABX-System. Das Signal für das olefinische X-Proton tritt bei δ = 6.90 ppm auf, während die CH_2-Protonen (AB-Teil) bei δ = 4.35 ppm und δ = 4.80 ppm absorbieren. Die geminale Kopplungskonstante $^2J_{AB}$ beträgt 19.4 Hz. Für die vicinalen Kopplungskonstanten gilt $^3J_{AX}$ = +3.5 Hz und $^3J_{BX}$ = +3.6 Hz.
Das ^{13}C-NMR-Spektrum von 45 zeigt im Bereich der sp^3-C-Atome drei Signale: δ = 24.2 (CH_3), 42.6 (CH_2) und 70.3 ppm (quart. C). Die Signale der vier H-tragenden sp^2-Kohlenstoffe liegen bei δ = 122.7, 125.1, 128.6 und 129.3 ppm. Die beiden Carbonyl-C-Atome absorbieren bei 167.2 ppm. Von den beiden quartären sp^2-Kohlenstoffen erscheint im Spektrum nur ein Signal bei δ = 130.7 ppm.

4.2.2. Reaktion von E-4-Styryl-1,2,3-thiadiazol 32

Die Umsetzung von 32 mit PTD bei Raumtemperatur in Aceton liefert im wesentlichen zwei Cycloadditionsprodukte, deren chromatographische Trennung auf Grund ihrer Zersetzlichkeit nicht möglich ist. Die Fällung aus Ether führt zu Fraktionen, in denen

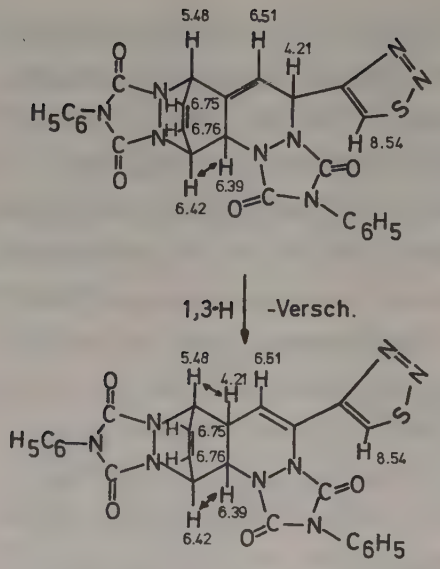
jeweils eine Produktkomponente stark angereichert ist. Die folgenden Strukturvorschläge basieren auf den ^{1}H-NMR-Spektren dieser Fraktionen, wobei z.T. homonukleare Doppelresonanzexperimente zu Hilfe genommen werden. Als eine Produktkomponente tritt ein 1:1-Addukt auf (Masse 363), für das die Struktur 46 am wahrscheinlichsten ist.



46 46a 46b

Die drei nichtaromatischen Protonen von 46 bilden ein ABX-System. Auf Grund der sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen von H_A und H_B sowie einer kleinen (homoallylischen) Kopplungskonstante $^5J_{AB}$ von 3.8 Hz überlagern sich die Signale dieser Protonen zu einem Multiplett bei δ = 5.85 ppm. Der X-Teil des Drei-Spin-Systems liegt bei δ = 6.93ppm. Die zu 46 alternative Struktur 46a ist weniger wahrscheinlich, da eine vici-

nale Kopplung mit $^3J_{AB} > 3.8$ Hz auftreten sollte. Eine 1,3-H-Verschiebung zu 46b unter Rearomatisierung des 1,2,3-Thiadiazolrings scheidet ganz aus, da sich im Spektrum für eine CH_2-Gruppe keine Anhaltspunkte (chemische Verschiebung, $^2J_{HH}$-Kopplung) finden lassen. Die zweite Produktkomponente zeigt im FD-Spektrum eine Masse von 538 und stellt danach ein 2:1-Addukt aus PTD und 32 dar. Im ^{1}H-NMR-Spektrum erscheint das Singulett des 1,2,3-Thiadiazolringprotons bei $\delta = 8.54$ ppm und liegt damit bei ähnlich tiefem Feld wie in der Ausgangsverbindung 32 ($\delta = 8.35$ ppm). Demnach kann die Addition von PTD nicht am Thiadiazolring stattgefunden haben, sondern muß durch Einbeziehung der π-Elektronen des Benzolrings erfolgt sein. In Analogie zum Styrol[54] entsteht auch hier bei der Addition des ersten Moleküls PTD ein reaktives Dien-System, das mit einem zweiten Fängermolekül zum Bisaddukt 47 weiterreagiert. Auch hier ist die Möglichkeit der Isomerenbildung durch 1,3-H-Verschiebung gegeben. Auf Grund des Protonenspektrums können jedoch alle denkbaren Folgeprodukte bis auf das der Struktur 48 ausgeschlossen werden.



47

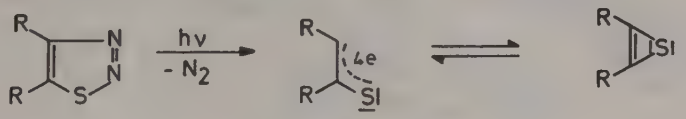
48

Die oben für 47 bzw. 48 getroffene Zuordnung der Protonenresonanzen ist mit Hilfe von teilentkoppelten Spektren und durch Vergleich mit den Absorptionen des Bisaddukts aus PTD und Styrol[54,55] möglich. Voraussetzung ist hierbei jedoch, daß die mit einem Doppelpfeil (⟷) verbundenen H-Atome nicht erkennbar miteinander koppeln. Die Tatsache, daß das Kopplungsverhalten für die beiden Brückenkopfprotonen etwas unterschiedlich ist, macht den Vorschlag 47 wahrscheinlicher. Für die Konstitution 48 spricht dagegen eher die Zuordnung des bei höchstem Feld liegenden Signals (δ = 4.21 ppm). Eine endgültige Festlegung auf eine der beiden Strukturen ist nicht möglich.

5. Photolyse von 1,2,3-Thiadiazolen

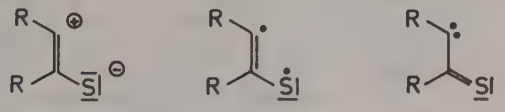
5.1. Allgemeines

Bei der photochemischen Zersetzung von 1,2,3-Thiadiazolen entstehen im ersten Schritt durch Abspaltung von molekularem Stickstoff instabile Primärfragmente 50. Ein Synchronmechanismus für diese Cycloeliminierung unterliegt nach den Woodward-Hoffmann-Regeln[40] im photochemischen Fall (aus dem niedrigsten angeregten Zustand S_1) einem Symmetrieverbot[45]. Die N_2-Abspaltung verläuft vielmehr nach einem Zweistufenmechanismus und liefert Primärfragmente 50, die prinzipiell 1,3-Dipole 50A, 1,3-Diradikale 50B oder Carbene 50C darstellen können. Durch Tieftemperatur-ESR-Messungen ist der 1,3-diradikalische Charakter solcher Zwischenstufen nachgewiesen worden[46,47]. Auch Valenzisomerisierungen von 50 zum antiaromatischen 4π-Elektronensystem des Thiirens 51 sind bekannt[48,49].



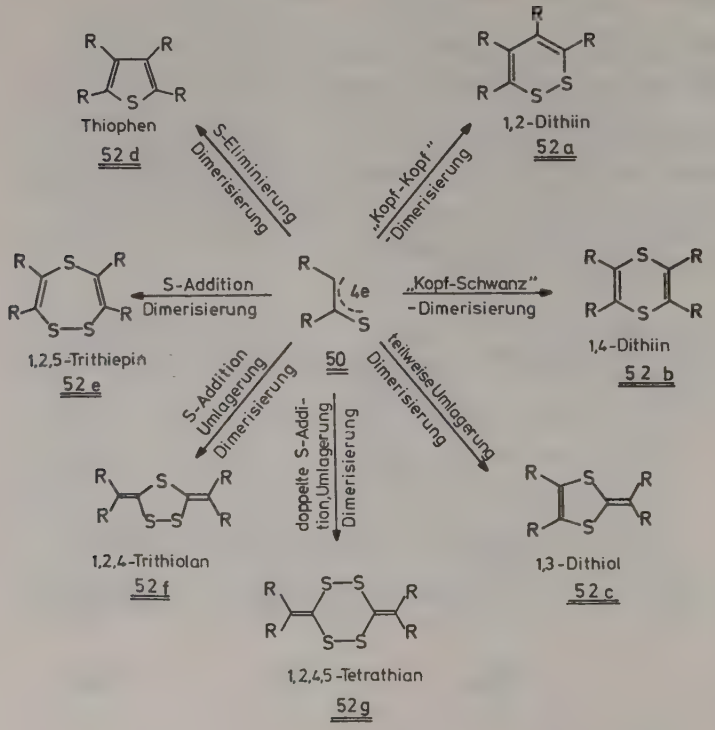
50 51

50:



50A 50B 50C

Zur Stabilisierung der energiereichen Zwischenstufe 50 steht eine Vielzahl an Folgereaktionen zur Verfügung. Dies sind neben der Umlagerung zu Thioketenen und der Schwefeleliminierung zu Alkinen vor allem Dimerisierungen, also bimolekulare Reaktionen. Die Schwefeleliminierung kann sich auch während der Dimerisierung vollziehen. Der abgespaltene Schwefel ist so reaktiv, daß er in den Dimerisierungsprozess wieder eingreifen kann, wobei Heterocyclen mit drei oder sogar vier S-Atomen entstehen. Die wichtigsten Folgeprodukte 52a - 52g und die Art ihrer Bildung zeigt das folgende Schema:



Bei der Photolyse aliphatisch substituierter 1,2,3-Thiadiazole in Lösung spielt vor allem die Bildung der Produkte 52c und 52d eine wichtige Rolle[38]. Liegen kleine Reste R vor (R = -H, $-CH_3$), so wird ausschließlich Polymeren-Bildung beobachtet[38].

5.2 Photolyse von 4-Ethyl-5-methyl-1,2,3-thiadiazol 8

Das UV-Spektrum von 8 in Ethanol (Abb.2) zeigt zwei intensitätsstarke Maxima bei 221 nm ($\log \varepsilon = 3.28$) und bei 263 nm ($\log \varepsilon = 3.20$). Wie bei anderen aliphatisch substituierten 1,2,3-Thiadiazolen[27,38] lassen sich diese beiden kurzwelligen Absorptionen symmetrieerlaubten Elektronenübergängen aus dem π-System in antibindende π^+-Zustände zuordnen.

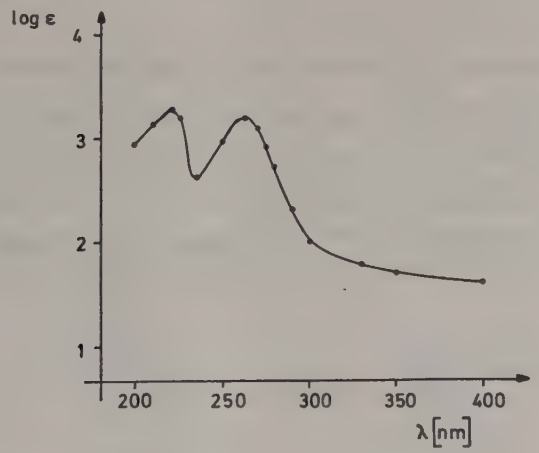


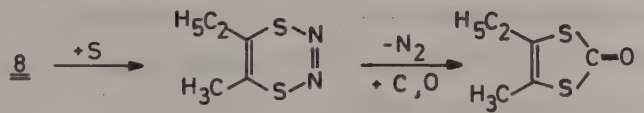
Abb. 2: UV-Spektrum von 4-Ethyl-5-methyl-1,2,3-thiadiazol 8 in Ethanol

Auf Grund der Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums wurde die Photolyse von 8 unter Verwendung eines Vycorfilters ($\lambda \geq 230$ nm) durchgeführt. Nach einer Stunde Belichtung in Benzol lassen sich durch Säulenchromatographie aus dem Rohprodukt zwei nichtpolymere Fraktionen abtrennen. Der größte Teil der Photoprodukte (67% der Rohausbeute) ist jedoch polymerer Struktur. Die beiden niedermolekularen Fraktionen I und II stellen Substanzgemische dar, deren Zusammensetzung mit der GC-MS-Technik aufgeklärt wurde. Fraktion I (rel. Ausb.: 46%) enthält hauptsächlich die in Tabelle 10 aufgeführten Verbindungen.

Produkt	m/e von $M^{+\cdot}$	rel. Anteil in % (Näherungswerte)
1,4-Dithia-2,3-diazin 8h oder 1,3-Dithiol-2-on 8i	160	7
1,3-Dithiol 8c	200	26
1,2,4-Trithiolan 8f	232	62
1,2,4,5-Tetrathian 8g	264	5

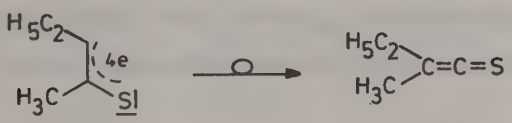
Tabelle 10

Die Verbindung mit dem Molekül-Ionen-Peak bei m/e = 160 verliert in einer ersten Fragmentierungsreaktion ein Bruchstück der Masse 28. Diese Masse entspricht einer N_2- oder einer CO-Abspaltung. Das Molekulargewicht von 160 und die genannte Fragmentierung lassen sich mit zwei Molekülstrukturen in Einklang bringen, für die es analoge Beispiele gibt[50]. Durch S-Addition kann aus 8 unter Ringerweiterung das 1,4-Dithia-2,3-diazin 8h entstehen. Als Alternative kommt ein 1,3-Dithiol-2-on 8i in Frage.



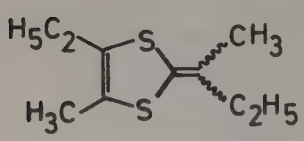
8h 8i

Die Hauptbestandteile der Fraktion I sind das 1,3-Dithiol 8c und vor allem das 1,2,4-Trithiolan 8f. Ihre Bildung wird nur durch eine vorgelagerte Wolff-analoge Skelettumlagerung des Primärfragments 50 zum Thioketen 53 verständlich.

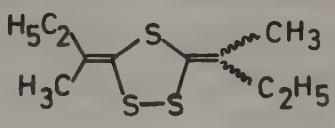


50 53

Addiert sich unverändertes 50 an die entstandene C=S-Bindung von 53, so entsteht das 1,3-Dithiol 8c. Die Dimerisierung zweier Moleküle Thioketen unter gleichzeitiger Aufnahme eines S-Atoms führt zur Bildung des 1,2,4-Trithiolans 8f.



8c



8f

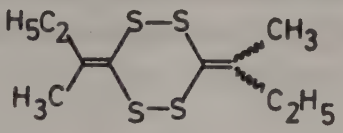
Anhand der Massenspektren läßt sich nicht ermitteln, ob 8c und 8f in der cis- oder trans-Konfiguration vorliegen. Am wahrscheinlichsten sind Gemische aus beiden Isomeren.

Das Massenspektrum von 8c zeigt weder aus dem Molekül-Ionenradikal (m/e = 200) noch aus dem $\left[M-CH_3\right]^+$-Ion (m/e = 185, 100%) eine S- oder SH-Eliminierung, was als zuverlässiges Indiz für die 1,3-Dithiol-Struktur herangezogen werden kann, da für 1,4-Dithiine die Schwefelabspaltung eine Hauptfragmentierungsreaktion darstellt.

Das Massenspektrum von 8f weist neben dem Molekül-Ionen-Peak (m/e = 232) nur zwei intensive Signale auf.

Den Basispeak bildet m/e = 100, was der Masse des Thioketens 53 entspricht. Daraus entsteht durch CH_3-Abspaltung ein Fragment mit m/e = 85. Auch in diesem Fall läßt sich keine S-Eliminierung beobachten. Ein zu 8f alternatives 1,2,5-Trithiepin wurde hier nicht in Betracht gezogen, da Röntgenstrukturanalysen ähnlicher Systeme stets die 1,2,4-Trithiolan-Struktur bewiesen haben[51,52].

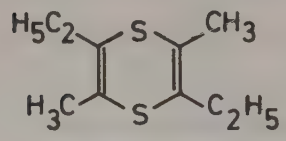
Ähnliche Überlegungen führen bei der vierten Komponente von I zum 1,2,4,5-Tetrathian 8g, welches aus zwei Molekülen Thioketen unter gleichzeitiger Aufnahme zweier S-Atome entsteht.



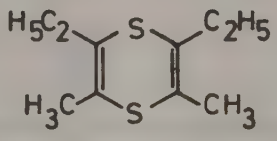
8g

Das Massenspektrum von 8g zeigt neben dem Molekül-Ionen-Peak (m/e = 264, 29%) wiederum das Thioketen als Basispeak (m/e = 100) sowie das um ein Methyl-Radikal ärmere Fragment (m/e = 85, 50%). Die S-Eliminierung aus dem Molekül-Ionenradikal spielt nur eine untergeordnete Rolle (m/e = 232, 2%).

Fraktion II (rel. Ausb.: 54%) enthält im wesentlichen drei Produkte der Masse 200. Zwei dieser Verbindungen, die zu ungefähr gleichen Anteilen vorliegen, weisen nahezu identische Massenspektren auf. Dabei tritt, abgesehen von der sukzessiven Abspaltung von Alkylradikalen, die SH-Eliminierung aus dem Molekül-Ion (m/e = 200, 100%) als Hauptfragmentierungsreaktion in Erscheinung. Sie führt zu einem Bruchstück mit m/e = 157 (70%). Da dieses Verhalten für 1,4-Dithiine charakteristisch ist, dürfte es sich bei den beiden Komponenten um die Dimerisierungsprodukte 8b und 8b' handeln. Grundsätzlich kämen auch 1,2-Dithiine in Frage. Bei allen Thiadiazol-Photolysen, mit Ausnahme der Benzothiadiazole[64], konnte bisher jedoch dieser Dimerisierungsweg ausgeschlossen werden.



8b



8b'

Die dritte Verbindung der Masse 200, deren relativer Anteil im Vergleich zu 8b und 8b' wesentlich kleiner ist, weist im Massenspektrum ebenfalls eine charakteristische S-Eliminierung auf. Während die Fragmente $\left[M-S\right]^{+\cdot}$

und $\left[M-SH\right]^+$ mit 26 bzw. 36% von verhältnismäßig geringer Intensität sind, führt die Schwefel-Abspaltung aus dem $\left[M-CH_3\right]^+$-Ion zu einem Fragment mit m/e = 153, welches im Spektrum den Basispeak darstellt. Dieses Fragmentierungsverhalten weicht sowohl von dem der 1,4-Dithiine als auch von dem der 1,3-Dithiole ab. Auf eine genaue Strukturermittlung wurde verzichtet. Möglicherweise handelt es sich bei diesem Nebenprodukt doch um ein 1,2-Dithiin.

5.3. Photolyse von 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazol 30

Das UV-Spektrum von 30 in Ethanol (Abb. 3) zeigt ein intensitätsstarkes Maximum bei 222 nm ($\log \varepsilon$ = 4.45) sowie ein intensitätsschwächeres Maximum bei ca 276 nm (λ = 274 nm mit $\log \varepsilon$ = 3.63 und λ = 279 nm mit $\log \varepsilon$ = 3.61).

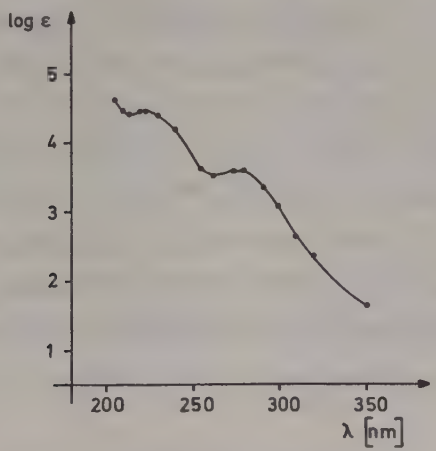


Abb. 3 : UV-Spektrum von 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazol 30 in Ethanol

Die Photolyse von 30 in Benzol unter Verwendung eines Pyrex-Filters ($\lambda \geq 290$ nm) ergibt bei fünf Stunden Reaktionsdauer keine wesentliche Umsetzung. Verwendet man ein Vycor-Filter ($\lambda \geq 230$ nm), so läßt sich bei einer Stunde Photolysezeit die nahezu vollständige Umsetzung von 30 erreichen. Das Photolysat ist, wie ^{1}H-NMR- und IR-Spektren zeigen, durchweg polymerer Natur. Die Elementaranalyse ergibt durch Differenzbildung einen geringen Sauerstoffanteil von 2.14% und einen Reststickstoffgehalt von 0.77%. Die auf die Summe von 100% bezogenen C-, H- und S-Werte stimmen recht gut mit den theoretischen Daten für das Primärfragment der Photolyse überein:

C_5H_6S (98.2)

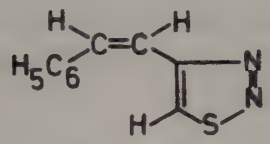
Ber.: C 61.17 H 6.16 S 32.66

Gef.: C 60.43 H 6.38 S 33.19

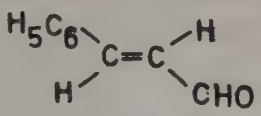
Das IR-Spektrum dieses Photolyseprodukts zeigt eine weitgehende Übereinstimmung mit demjenigen des Photolyseprodukts 64 aus dem polymeren 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazol 63a (vgl. Kap. 6.3). Diese Tatsache legt den Schluß nahe, daß bei der Photolyse von vinylierten 1,2,3-Thiadiazolsystemen eine Polymerisation stattfindet, die zu Polyvinylketten führt, die durch N_2-Eliminierung über Schwefel-Brücken vernetzt werden.

5.4. Photolyse von E-4-Styryl-1,2,3-thiadiazol 32

Nach sechs Stunden pyrexgefilterter ($\lambda \geq$ 290 nm) Photolyse von 32 in Benzol lassen sich vier nichtpolymere Fraktionen isolieren. Neben geringen Mengen eines Produkts, dessen Struktur nicht aufgeklärt wurde und nicht umgesetzter Ausgangsverbindung 32, sind dies das zu 32 konfigurationsisomere Z-4-Styryl-1,2,3-thiadiazol 33 (Ausbeute 6%), sowie E-Zimtaldehyd 49 (Ausbeute 8%).



33



49

Die Identifizierung von 33 erfolgt mit Hilfe der Protonenresonanz und des Massenspektrums. Im ^{1}H-NMR-Spektrum bilden die olefinischen Protonen ein AB-System bei δ = 7.30 bzw. 7.08 ppm. Die dazugehörige vicinale Kopplungskonstante hat den relativ niedrigen Wert von 7.0 Hz, welcher einen Beweis für die Z-Konfiguration darstellt (z. Vgl. $^3J_{trans}$=16.1Hz). Das Massenspektrum von 33 ist mit dem der E-Komponente 32 nahezu identisch. Die N_2-Eliminierung aus dem Molekül-Ionenradikal (m/e = 188) führt zu einem

Fragment bei m/e = 160, das im nächsten Schritt ein H-Atom verliert (m/e = 159) und/oder ein S-Atom abspaltet (m/e = 128). Ein zweiter, vom $\left[M-N_2\right]^{+\cdot}$-Fragment ausgehender Zerfallsweg, setzt eine Umlagerung zu einem Thioketen-Ionenradikal voraus. Dieses eliminiert CS bzw. HCS unter Bildung der Ionen bei m/e = 116 und m/e = 115 (100%)[37].

Die Identifizierung von E-Zimtaldehyd 49 gelingt an Hand der Kernresonanzspektren sowie durch IR- und Massenspektren. Die Bildung des Aldehyds läßt sich nur erklären, wenn bei der Photolyse ein Sauerstofflieferant eingreift: H_2O-Spuren im Lösungsmittel oder Luftsauerstoff.

Die Elementaranalyse des polymeren Produktanteils ergibt einen Reststickstoffgehalt von 2.08% und einen durch Differenzbildung ermittelten Sauerstoffanteil von ca 7%. Die auf 100% extrapolierten C-, H-und S-werte stimmen nur näherungsweise mit den für das Primärfragment der Photolyse errechneten Werten überein. Am deutlichsten ist die Abweichung beim Schwefelgehalt; die Polymerisation erfolgt demnach unter teilweisem S-Verlust.

$C_{10}H_8S$ (160.2)

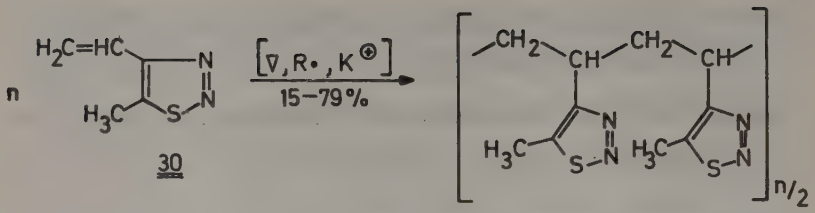
Ber.: C 74.96 H 5.03 S 20.01

Gef.: C 76.65 H 5.71 S 17.64

6. Polymerisation von 1,2,3-Thiadiazolen mit ungesättigten Seitenketten

6.1. Thermische und katalytische Polymerisation von 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazol 30

Die thermische Polymerisation von 30 in Substanz verläuft bereits bei Raumtemperatur glatt und liefert bei einer Polymerisationsdauer von vier Tagen das Polymer 63a in einer Ausbeute von 79%. Die radikalische Polymerisation in Toluol bei 110°C und mit Dibenzoylperoxid als Kettenstarter verläuft dagegen selbst bei längeren Reaktionszeiten unvollständig und ergibt nur 26% Polymer 63b. Auch andere Radikalbildner wie Azobisisobutyronitril und tert. Butylhydroperoxid bewirken keine Verbesserung der Polymerisationsbedingungen. Die kationische Polymerisation, die z.B. mit N-Vinylcarbazol bereits bei Temperaturen unterhalb 0°C spontan erfolgt[57], wurde für 30 in Dichlormethan mit Bortrifluoridetherat im Temperaturbereich von 20 - 40°C durchgeführt. Auch mit diesem Polymerisationstyp läßt sich nur eine sehr unvollständige Umsetzung erreichen. Die Ausbeute an Polymer 63c liegt nach 50 Stunden Reaktionsdauer bei 15%.



30 63a–c

Die IR-Spektren der Polymere 63a - c weisen ein nahezu identisches Aussehen auf. Stellvertretend ist das Spektrum von 63a abgebildet.

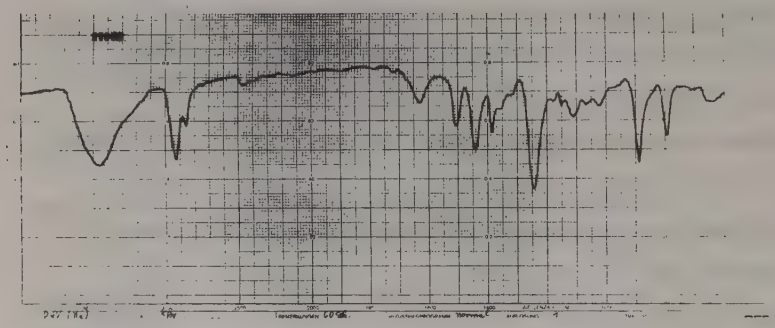


Abb. 4: IR-Spektrum von 63a in KBr

Charakteristisch für 4,5-dialkylsubstituierte 1,2,3-Thiadiazole sind die drei Banden zwischen 1380 und 1510 cm^{-1} sowie die starke Absorption bei 1240 ± 5 cm^{-1} (vgl. Kap. 2.3.1.). Diese Absorptionen und das Verschwinden der scharfen Bande der C=C-Valenzschwingung,

die im IR-Spektrum der monomeren Verbindung 30 bei 1635 cm^{-1} liegt, zeigen, daß in den Polymeren 63a - c die monomeren Bausteine unter Erhalt des 1,2,3-Thiadiazolrings über Polyvinylketten miteinander verknüpft sind.

Der fast vollständige Erhalt der 1,2,3-Thiadiazolringe bei der Polymerisation wird darüberhinaus durch die Elementaranalyse bestätigt:

Gef.:	63a	C	44.47	H	4.16	N	20.28	S	23.31
	63b	C	47.76	H	4.79	N	20.20	S	23.31
	63c	C	45.98	H	4.51	N	19.09	S	21.87
Ber.:	30	C	47.60	H	4.79	N	22.20	S	25.41

Die Abweichung zwischen den Werten von 63a,b,c und 30 hat als prinzipiellen Grund die notwendige Absättigung der Kettenenden durch Fremdmoleküle.

Die breiten OH-Banden bei 3400 cm^{-1}, die in allen drei IR-Spektren auftreten, dokumentieren, daß diese Kettenabsättigung überwiegend durch OH-Gruppen erfolgt. Beim radikalisch gebildeten Polymer 63b tritt zusätzlich eine Absättigung mit Benzoylradikalen auf. Dies beweist eine schwache C=O-Absorption im IR-Spektrum von 63b bei 1720 cm^{-1}.

6.2. Polymerisation von 4-Propenyl-1,2,3-thiadiazol 34

Bei der Dehydrobromierung von 4-(α-Brompropyl)-1,2,3-thiadiazol 18 mit Kalium-tert.butylat in Benzol tritt eine spontane Polymerisation des intermediär gebildeten 4-Propenyl-1,2,3-thiadiazols 34 ein (vgl. Kap. 3.3.3.), die unter gleichzeitigem Abbau des 1,2,3-Thiadiazolrings verläuft[35]. Dies beweist die Elementaranalyse, die nur noch einen Stickstoffanteil von 0.69% ergibt. Die auf die Summe von 100% bezogenen C-, H- und S-Werte stimmen recht gut mit den berechneten Werten für das durch N_2-Eliminierung gebildete Primärfragment überein.

C_5H_6S (98.2)

Ber.: C 61.18 H 6.16 S 32.66

Gef.: C 61.33 H 6.85 S 31.82

6.3. Photolyse des Polymers 63a zur Kettenvernetzung

Das UV-Spektrum von 63a in Dichlormethan zeigt ein Absorptionsmaximum bei 262 nm. Zur Photolyse dieses Polymers wurde daher ein Vycorfilter ($\lambda \geq 230$ nm) gewählt. Nach einer Stunde Belichtungszeit läßt sich das Polymer 64 isolieren. In ihm ist der 1,2,3-Thiadiazolring weitgehend abgebaut (ca 2% Reststickstoff). Dies wird auch durch das IR-Spektrum verdeutlicht (Abb. 5), in dem die drei typischen Absorptionen des

Fünfringsystems bei 1380 - 1510 cm^{-1} auf zwei Banden bei 1375 und 1440 cm^{-1} reduziert sind. Die Absorption bei 1245 cm^{-1} verschwindet völlig.

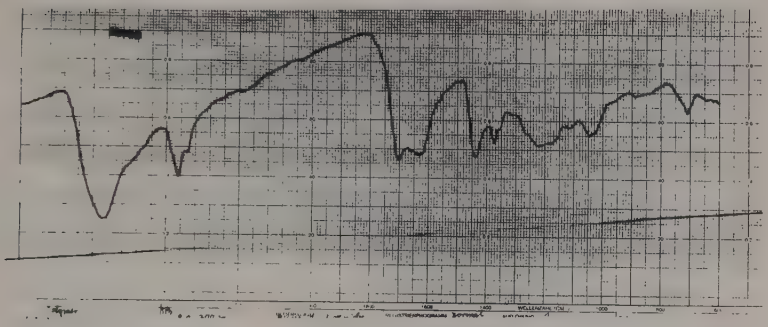


Abb. 5: IR-Spektrum von 64 in KBr

Das Spektrum in Abb. 5 ist mit dem IR-Spektrum des Polymers, das bei der Photolyse des monomeren 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazols 30 entsteht (vgl. Kap. 5.3.), nahezu identisch. Die Bildung des vernetzten Polymers 64 ist also sowohl in zwei aufeinanderfolgenden Reaktionsschritten (Polymerisation + Photovernetzung) als auch durch direkte Photolyse des monomeren Bausteins in einem Schritt zu erreichen.

Über die Art der S-Verknüpfung im Polymer 64 kann ein Analogieschluß getroffen werden. Zieht man die Photolyse von 4-Ethyl-5-methyl-1,2,3-thiadiazol 8 (Kap. 5.2.) zum Vergleich heran, so erscheinen 1,4-Dithiin- und 1,2,4-Trithiolan-Strukturen wahrscheinlich (Abb. 6).

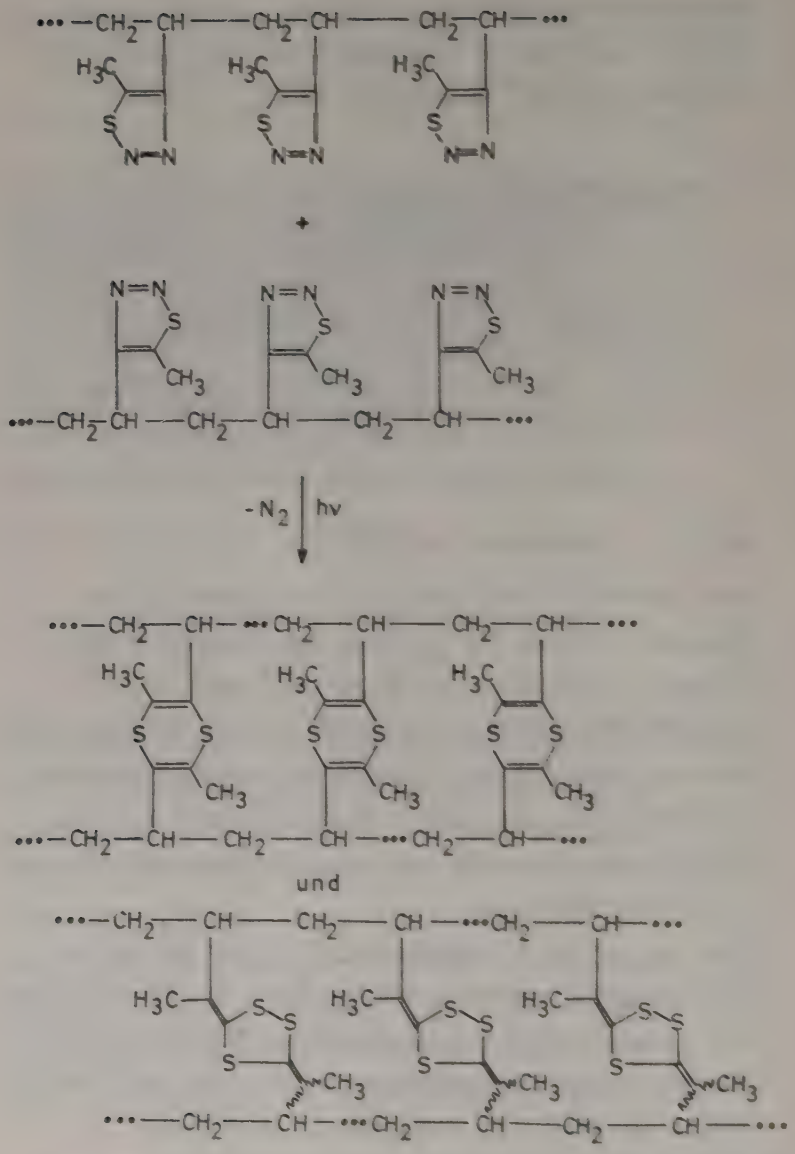
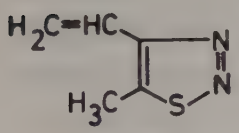


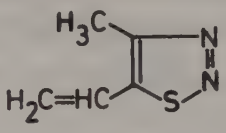
Abb. 6: Wahrscheinliche Vernetzungsarten im Polymer o4

7. Zusammenfassung

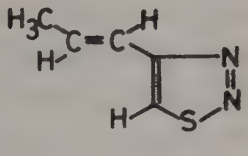
Die vorliegende Dissertation befaßt sich mit der Synthese und dem Reaktionsverhalten von 1,2,3-Thiadiazolen mit ungesättigten Seitenketten, unter besonderer Berücksichtigung der Polymerisationseigenschaften. Im ersten Teil wird die Darstellung von 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazol 30, 4-Methyl-5-vinyl-1,2,3-thiadiazol 31 und E-4-Propenyl-1,2,3-thiadiazol 34 nach einem allgemeinen Konzept beschrieben.



30



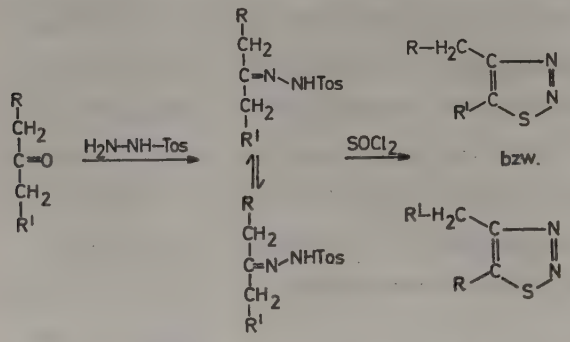
31



34

Mono- oder Dialkyl-1,2,3-thiadiazole entstehen durch Ringschlußreaktionen von substituierten Hydrazonen, meist Tosylhydrazonen, mit Thionylchlorid. Unsymmetrische Hydrazone, die in einem Z/E-Gleichgewicht vorliegen, liefern dabei konstitutionsisomere 1,2,3-Thiadiazole. Für eine Reihe von Beispielen wird die Aufschlüsselung der Produktverteilung im Hinblick auf die Lage des Z/E-Gleichgewichts und des Reaktivitätsverhältnisses der in Frage kommenden α-CH_2-Gruppen vorgenommen. Die beobachtete Regioselektivität geht darauf

zurück, daß Methylenwasserstoffe beim Ringschluß grundsätzlich reaktiver sind als Methylwasserstoffe. Das vorgelagerte Gleichgewicht spielt keine entscheidende Rolle.

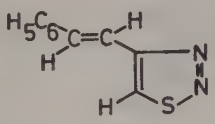


Durch WOHL-ZIEGLER-Bromierung läßt sich mit N-Bromsuccinimid in der α-Position der C-4- oder der C-5-Seitenkette Brom einführen. (Die Reaktivität in der C-5-Seitenkette ist etwas höher; Methylengruppen reagieren bevorzugt vor Methylgruppen.)

Die Einführung der Doppelbindung in der Seitenkette erfolgt durch anschließende Dehydrobromierung. Dafür wurden mehrere Basen getestet. Neben der Umsetzung mit KOH/Triglykol, die zu mäßigen Ausbeuten führt, hat sich zur Darstellung von 30 und 31 das System Kalium-tert.butylat/Benzol als günstig erwiesen. Die Doppelbindung in der C-5-Seitenkette läßt sich schwerer einführen als in der

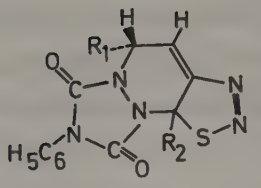
C-4-Seitenkette. Es empfiehlt sich dabei die Verwendung eines Kronenethers (18-Krone-6). Als Konkurrenzreaktionen beobachtet man Substitutionen, die nach einem S_N-Mechanismus oder nach einem 1,2- bzw. 1,4-Eliminierungs-Additions-Prozess ablaufen. Die Position des neuen Substituenten (OR) kann sich dadurch von der des alten Substituenten (Br) unterscheiden. Bei Verwendung von Kalium-methylat läuft die Substitution der Eliminierung fast vollständig den Rang ab. Die Darstellung von 34 gelingt mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en als Base.

Ein zweiter, unabhängiger synthetischer Zugang zu 1,2,3-Thiadiazolen mit ungesättigten Seitenketten besteht in der Umsetzung von Enon-Tosylhydrazonen mit Thionylchlorid. Auf diese Weise läßt sich das Styrylsystem 32 erhalten.



32

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die Reaktivität der Vinyl-Verbindung 30 und der Styryl-Verbindung 32 gegenüber 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion untersucht. Beide 1,2,3-Thiadiazole gehen $[4\pi + 2\pi]$-Cycloadditionen mit diesem sehr starken Dienophil ein. Man erhält die 1:1-Addukte 45 und 46.

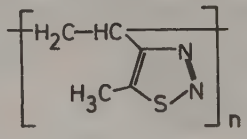


45 ($R_1 = H, R_2 = CH_3$)

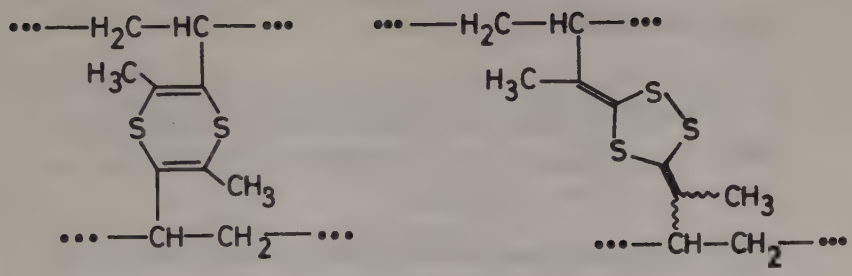
46 ($R_1 = C_6H_5, R_2 = H$)

32 bildet unter Einbeziehung des Benzolrings auch ein 2:1-Addukt. Zur Strukturuntersuchung wurden Doppelresonanzexperimente bei 400 MHz durchgeführt.

Den dritten Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die Polymerisation der Vinylverbindung 30 (radikalisch, kationisch, in Lösung und in reiner Phase). In den entstehenden Polymerketten sind die 1,2,3-Thiadiazolringe praktisch vollständig intakt.



Photolyse des Polymers führt zur Kettenvernetzung über S-Heterocyclen als Brücken. Die Art der Verknüpfung läßt sich anhand der analogen Photochemie der Monomeren ableiten. Die Verknüpfung zweier Polymerketten sollte danach durch 1,4-Dithiinringe und durch 1,2,4-Trithiolanringe vollzogen werden.



Ein solches vernetztes Polymer ist auch durch Photolyse von 30 unmittelbar zugänglich.

8. Experimenteller Teil

8.1. Allgemeines

Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge, in reiner Phase oder in CCl_4 mit den Perkin-Elmer-Spektrometern 221 und 281 B gemessen.

Die CW-^{1}H-NMR-Spektren wurden am Gerät EM-360 der Firma Varian, die PFT-^{1}H-NMR-Spektren an den Geräten WH 90, WP 80 und HFX 90 der Firma Bruker gegen TMS als internem Standard aufgenommen.

Die PFT-^{13}C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten WP 80 (20,115 MHz) und WH 90 (22,63 MHz) der Firma Bruker gemessen. Das Deuteriumsignal des Lösungsmittels diente als Locksignal. Als interner Standard wurde normalerweise $CDCl_3$ mit 76,999 ppm verwendet.

Die UV-Spektren wurden in Ethanol oder Dichlormethan (Uvasol Merck) mit einem Beckman-Acta VII-Gerät gemessen.

Zur Aufnahme der Massenspektren diente das Gerät MAT 711 A der Firma Varian (direkter Einlaß, 70 eV Ionisierungsenergie).

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen durchgeführt.

Alle angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

8.2. Synthese der Tosylhydrazone und Semicarbazone

8.2.1. Darstellung der Tosylhydrazone 2b, c, e, p, v

Die genannten Tosylhydrazone wurden nach einer Analogvorschrift[27] synthetisiert, aus Ethanol umkristallisiert und spektroskopisch identifiziert.

8.2.1.1. 2-Butanon-tosylhydrazon 2b[59]

Ausbeute: 84%

Fp = 125 - 127°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

E-Form: δ = 7.54 (AA'BB', 4H), 2.38 (s, 3H, CH_3), 2.16 (q, ^3J = 7.3 Hz, 2H, CH_2), 1.73 (s, 3H, H_3C-1), 0.95 (t, ^3J = 7.3 Hz, 3H, H_3C-4)

Z-Form: δ = 7.54 (AA'BB', 4H), 2.38 (s, 3H, CH_3), 2.16 (q, ^3J = 7.6 Hz, 2H, CH_2), 1.84 (s, 3H, H_3C-1), 0.97 (t, ^3J = 7.6 Hz, 3H, H_3C-4)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$):

E-Form: δ = 10.2 (C-4), 15.4 (C-1), 21.2 (CH_3), 31.6 (C-3), 127.8 (C-3'), 129.1 (C-2'), 135.3 (C-4'), 143.4 (C-1'), 159.3 (C-2)

Z-Form: δ = 9.3 (C-4), 21.2 (CH_3), 22.2 (C-3), 23.4

(C-1), 127.8 (C-3'), 129.2 (C-2'), 135.3 (C-4'), 143.4 (C-1'), 160.3 C-2)

8.2.1.2. 2-Pentanon-tosylhydrazon 2c[60]

Ausbeute : 85%

Fp = 95°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

E-Form: δ = 7.77 (s, 1H, NH), 7.48 (AA'BB', 4H), 2.38 (s, 3H, CH_3), 2.13 (t, ^3J = 7.8 Hz, 2H, H_2C-3), 1.74 (s, 3H, H_3C-1), 1.42 (m, 2H, H_2C-4), 0.74 (t, ^3J = 7.3 Hz, 3H, H_3C-5)

Z-Form: δ = 7.77 (s, 1H, NH), 7.48 (AA'BB', 4H), 2.38 (s, 3H, CH_3), 2.12 (t, ^3J = 8.8 Hz, 2H, H_2C-3), 1.86 (s, 3H, H_3C-1), 1.44 (m, 2H, H_2C-4), 0.82 (t, ^3J = 7.8 Hz, 3H, H_3C-5)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$):

E-Form: δ = 13.4 (C-5), 15.5 (C-1), 19.3 (C-4), 21.6 (CH_3), 40.6 (C-3), 128.0 (C-3'), 129.4 (C-2'), 135.5 (C-4'), 143.8 (C-1'), 158.3 (C-2)

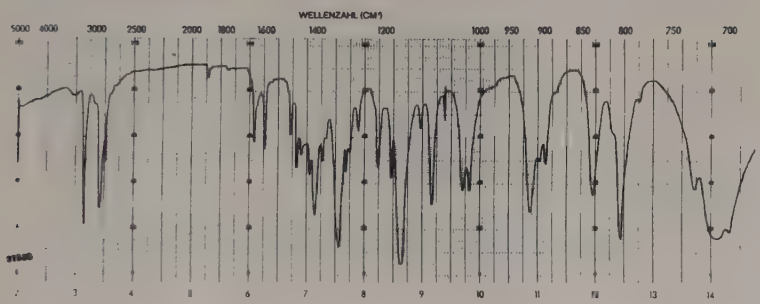
Z-Form: δ = 14.0 (C-5), 18.6 (C-4), 21.6 (CH_3), 23.2 (C-1), 32.2 (C-3), 128.2 (C-3'), 129.9 (C-2'), 135.5 (C-4'), 143.8 (C-1'), 159.2 (C-2)

8.2.1.3. 2-Hexanon-tosylhydrazon 2e

Ausbeute: 77%

Fp = 71 - 73°C

IR (KBr):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

E-Form: δ = 7.58 (AA'BB', 4H), 2.42 (s, 3H, CH_3), 2.18 (t, ^3J = 7.3 Hz, 2H, H_2C-3), 1.76 (s, 3H, H_3C-1), 1.26 (m, 4H, H_2C-4, H_2C-5), 0.82 (t, ^3J = 7.1 Hz, 3H, H_3C-6)

Z-Form: δ = 7.58 (AA'BB', 4H), 2.42 (s, 3H, CH_3), 2.13 (t, 2H, H_2C-3), 1.89 (s, 3H, H_3C-1), 1.30 (m, 4H, H_2C-4, H_2C-5), 0.84 (t, 3H, H_3C-6)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$):

E-Form: δ = 13.5 (C-6), 15.4 (C-1), 21.3 (CH_3), 21.7 (C-5), 27.8 (C-4), 38.1 (C-3), 127.9 (C-3'), 129.2 (C-2'), 135.4 (C-4'), 143.6 (C-1'), 158.6 (C-2)

Z-Form: δ = 13.5 (C-6), 21.3 (CH_3), 22.4 (C-5), 23.0 (C-1), 27.0 (C-4), 30.1 (C-3), 127.9 (C-3'), 129.2 (C-2'), 135.4 (C-4'), 143.6 (C-1'), 159.5 (C-2)

$C_{13}H_{20}N_2O_2S$ (268.4)

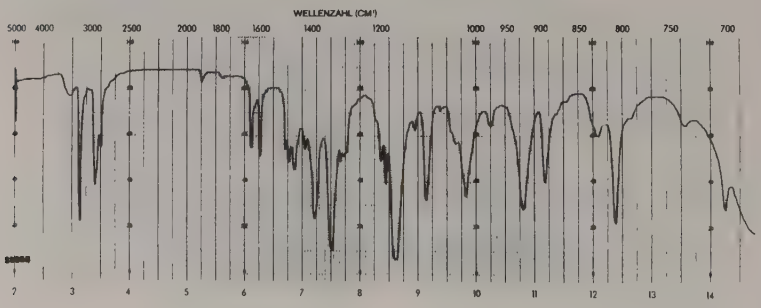
Ber.:	C 58.18	H 7.51	N 10.44	O 11.92	S 11.95
Gef.:	C 58.34	H 7.59	N 10.53	O 11.81	S 11.73

8.2.1.4. 3-Hexanon-tosylhydrazon 2p

Ausbeute: 87%

Fp = 97°C

IR (KBr):



$C_{13}H_{20}N_2O_2S$ (268.4)

Ber.:	C	58.18	H	7.51	N	10.44	O	11.92	S 11.95
Gef.:	C	58.29	H	7.68	N	10.52	O	11.62	S 11.89

8.2.1.5. 3-Pentanon-tosylhydrazon 2v[61]

Ausbeute: 80%

Fp = 104°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 7.54 (AA'BB', 4H), 2.38 (s, 3H, CH_3), 2.16 (q, ^3J = 7.3 Hz, 2H, CH_2), 2.13 (q, ^3J = 7.7 Hz, 2H, CH_2), 0.95 (t, ^3J = 7.6 Hz, 6H, H_3C-1, H_3C-5)

8.2.2. Darstellung von 2-Pentanon-semicarbazon 2d[62]

Das Semicarbazon 2d wurde nach einer Organikumsvorschrift[63] synthetisiert, aus Ethanol umkristallisiert und spektroskopisch identifiziert.

Ausbeute: 61%

Fp = 104 - 107°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

E-Form: δ = 8.67 (s, 1H, NH), 5.86 (s, 2H, NH_2), 2.15 (t, 2H, ^3J = 8.0 Hz, H_2C-3), 1.78 (s, 3H, H_3C-1), 1.49 (m, 2H, H_2C-4), 0.87 (t, ^3J = 7.2 Hz, 3H, H_3C-5)

Z-Form: δ = 8.67 (s, 1H), 5.86 (s, 2H), 2.13 (t, ^3J = 8.5 Hz, 2H, H_2C-3), 1.87 (s, 3H, H_3C-1), 1.50 (m, 2H, H_2C-4), 0.87 (t, ^3J = 7.2 Hz, 3H, H_3C-5)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$):

E-Form: δ = 13.6 (C-5), 15.2 (C-1), 19.5 (C-4), 40.7 (C-3), 150.7 (CO), 158.4 (C-2)

Z-Form: δ = 14.0 (C-5), 18.6 (C-4), 23.2 (C-1), 31.9 (C-3), 151.2 (CO), 158.2 (C-2)

MS (70eV):

m/e = 143 (35%, $M^{+\cdot}$), 115 (60, $M\text{-}CO]^{+\cdot}$), 100 (71), 85 (41), 72 (100, $C_4H_{10}N^+$), 57 (50)

8.3. Synthese der 4,5-Dialkyl-1,2,3-thiadiazole und 1,2,3-selenadiazole

8.3.1. Darstellung der 1,2,3-Thiadiazole 3/3'b, c, e, und p aus den Tosylhydrazonen 2b, c, e, und p

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu 25 mmol Tosylhydrazon werden unter Rühren und Wasserkühlung langsam 15ml frisch destilliertes Thionylchlorid getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 3h bei 25 - 40°C weiterrühren. Dann wird das überschüssige $SOCl_2$ am Wasserstrahlvakuum sorgfältig abge-

zogen und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (3x100cm) mit Toluol als Elutionsmittel chromatographiert. Als erste Fraktion erhält man Tosylchlorid, als zweite und dritte Fraktion die beiden 1,2,3-Thiadiazole in der Reihenfolge 3', 3. Diese werden zur weiteren Reinigung am Vakuum destilliert; sie gehen als farblose Flüssigkeiten über.

8.3.1.1. 4-Ethyl-1,2,3-thiadiazol 3b' ≡ 15

15 bildet ein säulenchromatographisch nicht trennbares 55 : 45-Gemisch mit 5-Chlormethyl-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 29 und wird daher nur NMR-spektroskopisch charakterisiert. (siehe Kap. 2.3.1.)

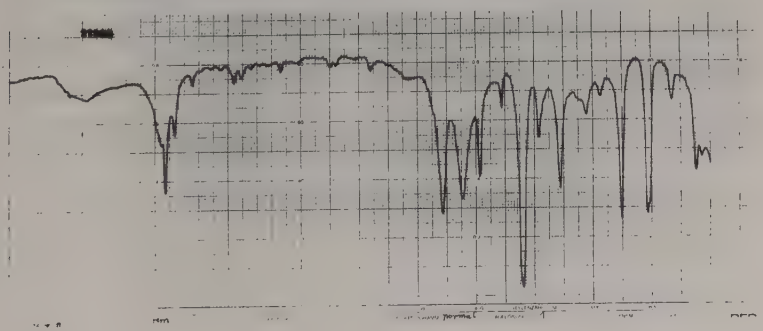
Rohausbeute: 285mg (10%)

8.3.1.2. 4,5-Dimethyl-1,2,3-thiadiazol 3b ≡ 16

Ausbeute: 1,68g (59%)

$Kp_{1,25}$ = 38°C

IR (reine Phase):



MS (70eV):

m/e = 114 (11%, $M^{+\cdot}$), 86 (48, $M-N_2^{+\cdot}$), 85 (25), 71 (100, $M-N_2-CH_3^{+}$), 59 (16), 53 (13, $M-N_2-SH^{+}$)

$C_4H_6N_2S$ (114.2)

Ber.: C 42.08 H 5.30 N 24.54 S 28.08

Gef.: C 42.16 H 5.25 N 24.59 S 27.96

8.3.1.3. 4-Propyl-1,2,3-thiadiazol 3c' ≡ 9

Ausbeute: 0,67g (21%)

$Kp_{0,4}$ = 30 - 33°C

Spektroskopische Charakterisierung siehe 28) und Kap. 2.3.1..

8.3.1.4. 5-Ethyl-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 3c ≡ 10

Ausbeute: 1,96 (61%)

$Kp_{0,4}$ = 35 - 37°C

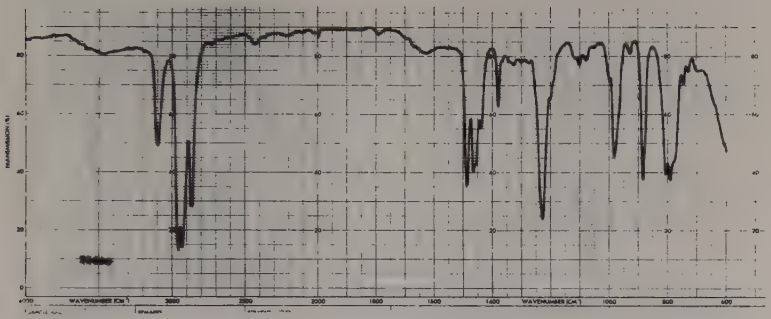
Spektroskopische Charakterisierung siehe 28) und Kap. 2.3.1..

8.3.1.4. 4-Butyl-1,2,3-thiadiazol 3e' ≡ 13[58)]

Ausbeute: 0,71g (20%)

$Kp_{0,4}$ = 44 - 47°C

IR (reine Phase):



MS (70eV):

m/e = 142 (< 1%, $M^{+\cdot}$), 114 (8, $M-N_2]^{+\cdot}$), 99 (17, $M-N_2-CH_3]^{+}$), 85 (22, $M-N_2-C_2H_5]^{+}$), 81 (42, $M-N_2-SH]^{+}$), 72 (24), 71 (100, $M-N_2-C_3H_7]^{+}$), 45 (28)

$C_6H_{10}N_2S$ (142.2)

Ber.: C 50.67 H 7.09 N 19.70 S 22.55

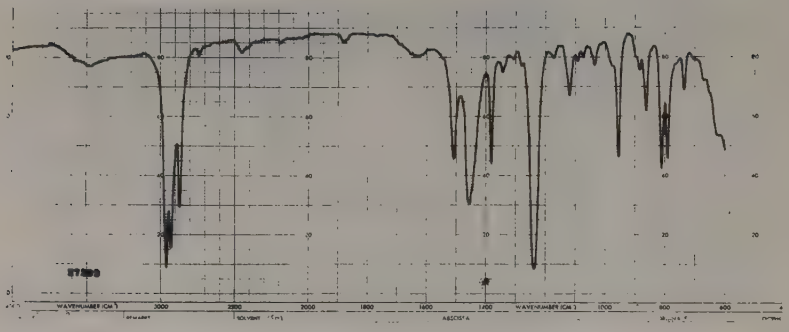
Gef.: C 50.77 H 7.10 N 19.75 S 22.39

8.3.1.5. 4-Methyl-5-propyl-1,2,3-thiadiazol 3e ≡ 14

Ausbeute: 2,10g (59%)

$Kp_{0,4}$ = 51 - 54°C

IR (reine Phase):



MS (70eV):

m/e = 142 (9%, $M^{+\cdot}$), 114 (28, $M-N_2]^{+\cdot}$), 99 (22, $M-N_2-CH_3]^{+}$), 85 (100, $M-N_2-C_2H_5]^{+}$), 81 (16), 71 (14, $M-N_2-C_3H_7]^{+}$), 45 (24)

$C_6H_{10}N_2S$ (142.2)

Ber.: C 50.67 H 7.09 N 19.70 S 22.55

Gef.: C 50.75 H 7.12 N 19.61 S 22.45

8.3.1.6. 5-Methyl-4-propyl-1,2,3-thiadiazol 3p' ≡ 11 und 4,5-Diethyl-1,2,3-thiadiazol 3p ≡ 12

entstehen aus 2p in einem säulenchromatographisch nicht trennbaren Gemisch im Verhältnis 68 : 32 (Gesamtausbeute 72%). Zu den NMR-Daten vgl. Tab. 3 in Kap. 2.3.1.. Auf eine weitere Charakterisierung wurde verzichtet.

8.3.2. Umsetzung von Semicarbazon 2d mit Thionylchlorid

Die Reaktionsbedingungen sind dieselben wie oben bei den Tosylhydrazonen 2b, c, e, p beschrieben.
Zur Aufarbeitung werden die Reaktionsprodukte in Ether aufgenommen und durch Filtration von den unlöslichen Anteilen abgetrennt. Nach Abziehen des Ethers wird der Rückstand an einer Kieselgelsäule (2x50cm) mit Toluol als Elutionsmittel chromatographiert. Die erste Fraktion stellt das 4-Propyl-, die zweite das 5-Ethyl-4-methyl-1,2,3-thiadiazol dar.

Ausbeute: bei $3 \cdot 10^{-3}$ mol Ansatz

9 : 55mg (14%)

10 : 97mg (25%)

8.3.3. Umsetzung von Semicarbazon 2d mit Selendioxid

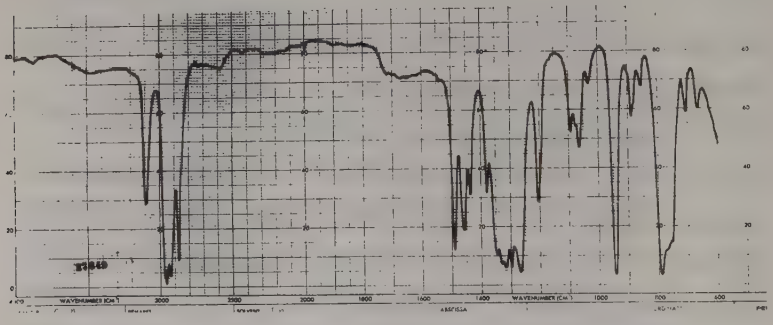
3,56g(0,025mol) Semicarbazon 2d werden in ca 40ml Dioxan suspendiert. Unter Rühren tropft man dazu eine gesättigte wässrige Lösung von 8,33g (0,075mol) Selendioxid. Nach beendeter Zugabe läßt man 5h bei Raumtemperatur weiterrühren, dann werden nochmals 8,33g festes Selendioxid hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird weitere 24h gerührt. Nach anschließendem Abfiltrieren der festen Bestandteile versetzt man die Lösung mit

Wasser und Ether, so daß sich zwei klare Phasen bilden. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase noch dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem vorsichtigen Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (Badtemperatur ca 30°C), trennt man die beiden 1,2,3-Selenadiazole säulenchromatographisch an Kieselgel (3x100cm) mit Toluol als Elutionsmittel. Die Produkte, die in der Reihenfolge 4d', 4d erhalten werden, stellen lichtempfindliche Flüssigkeiten dar, die sich nicht ohne Zersetzung destillieren lassen.

8.3.3.1. 4-Propyl-1,2,3-selenadiazol 4d' ≡ 43

Ausbeute: 1,45g (33%)

IR (reine Phase):



MS (70eV):

m/e = 148 (16%, $M-N_2\rceil^{+\cdot}$, Se-muster), 133 (72, $M-N_2-CH_3\rceil^+$, Se-muster), 119 (87, $M-N_2-C_2H_5\rceil^+$, Se-muster), 93 (26, Se-muster), 67 (100, $M-N_2-SeH\rceil^+$), 65 (31)

$C_5H_8N_2Se$ (175.1)

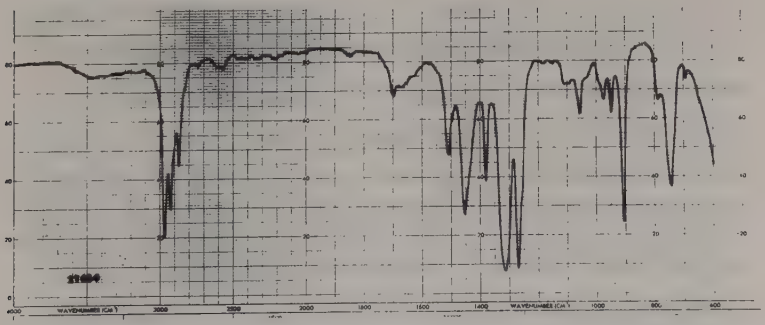
Ber.: C 34.30 H 4.61 N 16.00 Se 45.09

Gef.: C 34.25 H 4.66 N 16.22 Se 44.87

8.3.3.2. 5-Ethyl-4-methyl-1,2,3-selenadiazol 4d ≡ 44

Ausbeute: 0,53g (12%)

IR (reine Phase):



MS (70eV):

m/e = 148 (88%, $M-N_2\rceil^{+\cdot}$, Se-muster), 133 (89, $M-N_2-CH_3\rceil^+$, Se-muster), 107 (15), 93 (32, Se-muster), 67 (100, $M-N_2-SeH\rceil^+$), 65 (44),

53 (25)

$C_5H_8N_2Se$ (175.1)

Ber.: C 34.30 H 4.61 N 16.00 Se 45.09

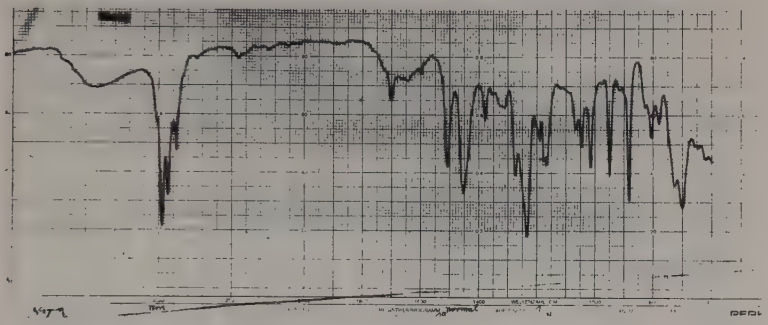
Gef.: C 34.44 H 4.68 N 15.85 Se 45.03

8.3.4. Chlorhaltige Nebenprodukte bei der Reaktion von Tosylhydrazonen mit Thionylchlorid

Überschüssiges Thionylchlorid wirkt bei langen Reaktionszeiten und Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur als Chlorüberträger. So erhält man aus 3-Pentanon-tosylhydrazon 2v bei der chromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel nach dem Tosylchlorid und vor 8 3% eines 70 : 30-Gemisches aus 5-Chlormethyl-4-ethyl-1,2,3-thiadiazol 27 und 4-(α-Chlorethyl)-5-methyl-1,2,3-thiadiazol 28. Während sich 27 durch wiederholte Säulenchromatographie (Kieselgel/Toluol) rein darstellen läßt, bildet 28 stets Mischfraktionen mit 27. Aus 2-Butanon-tosylhydrazon 2b erhält man auf analoge Weise ein 55 : 45-Gemisch aus 4-Ethyl-1,2,3-thiadiazol 15 und 5-Chlormethyl-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 29. Die Chlorverbindung 29 läßt sich durch Abziehen von 15 am Rotationsverdampfer rein isolieren.

8.3.4.1. 5-Chlormethyl-4-ethyl-1,2,3-thiadiazol 27

IR (reine Phase):



MS (70eV):

m/e = 162 (< 1%, $M^{+\cdot}$), 133 (21), 127 (18, $M\text{-}Cl]^{+}$), 119 (30), 99 (100, $M\text{-}Cl\text{-}N_2]^{+}$), 85 (60), 65 (73), 59 (40), 58 (37)

$C_5H_7ClN_2S$ (162.6)

Ber.: C 36.93 H 4.34 Cl 21.80 N 17.22 S 19.72

Gef.: C 37.11 H 4.45 Cl 21.56 N 17.34 S 19.55

8.3.4.2. 5-Chlormethyl-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 29

Ausbeute: 296mg (8%)

IR (reine Phase): 2970, 2930, 1510, 1445, 1385, 1235 1015, 880, 808, 712 cm^{-1}

MS (70eV):

m/e = 148 (4%, $M^{+\cdot}$), 120 (11, $M\text{-}N_2]^{+\cdot}$), 113 (16), 85 (100, $M\text{-}N_2\text{-}Cl]^{+}$), 71 (24), 59 (34), 45 (62)

$C_4H_5ClN_2S$ (148.6)

Ber.:	C 32.33	H 3.39	Cl 23.86	N 18.85	S 21.58
Gef.:	C 32.03	H 3.53	Cl 23.97	N 18.71	S 21.73

8.4. Synthese der α-Brom- und α,α'-Dibrom-4,5-dialkyl-1,2,3-thiadiazole

8.4.1. Darstellung der Bromide 17 - 20

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

15mmol des Alkyl-1,2,3-thiadiazols werden in 15ml über P_2O_5 getrocknetem CCl_4 gelöst und mit 15mmol getrocknetem, nicht umkristallisiertem N-Bromsuccinimid versetzt. Nach der Zugabe einer geringen Menge an getrocknetem Dibenzoylperoxid erhitzt man am Rückfluß. Die Reaktion ist beendet, wenn sich alles NBS in Succinimid umgewandelt hat, das dann an der Oberfläche schwimmt. Nach dem Abfiltrieren des Succinimids wird das Lösungsmittel abgezogen und das so erhaltene Rohprodukt über eine Kieselgelsäule (3x100cm) mit Toluol bzw. Toluol/Ether (9:1) als Elutionsmittel gereinigt. Die bromierten 1,2,3-Thiadiazole stellen leicht gelbliche, tränenreizende Flüssigkeiten dar, die sich auch am Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren lassen.

8.4.1.1. 4-(α-Bromethyl)-5-methyl-1,2,3-thiadiazol 17

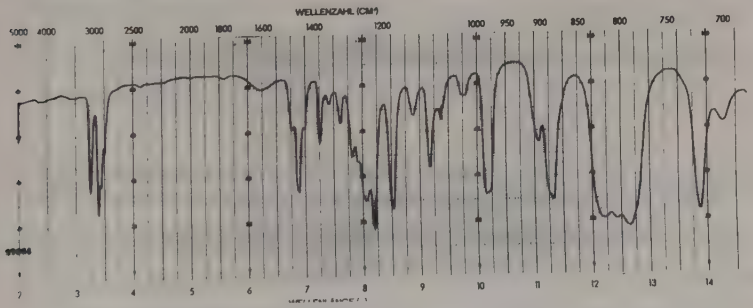
17 entsteht bei der NBS-Bromierung von 4-Ethyl-5-methyl-1,2,3-thiadiazol 8 nach 2h am Rückfluß in einer Ausbeute von 82%.
Spektroskopische Charakterisierung siehe 28) und Kap. 3.4.2..

8.4.1.2. 4-(α-Brompropyl)-1,2,3-thiadiazol 18

18 bildet sich bei der NBS-Bromierung von 4-Propyl-1,2,3-thiadiazol 9 nach 2h am Rückfluß.

Ausbeute: 2,45g (79%)

IR (reine Phase):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 8.55 (s, 1H, HC-5), 5.50 (t, ^3J = 7.1 Hz, 1H, CHBr), 2.44 (m, 2H, CH_2), 1.10 (t, ^3J = 7.2 Hz, 3H, CH_3)

MS (70eV):

m/e = 208/206 (< 1%, $M^{+\cdot}$), 180/178 (2, $M-N_2]^{+\cdot}$), 165/163 (24, $M-N_2-CH_3]^{+}$), 127 (19, $M-Br]^{+}$), 99 (93, $M-N_2-Br]^{+}$), 84 (38, $M-N_2-Br-CH_3]^{+\cdot}$), 65 (100), 55 (37), 45 (66)

$C_5H_7BrN_2S$ (207.1)

Ber.:	C	29.00	H	3.41	Br	38.58	N	13.53	S 15.48
Gef.:	C	28.85	H	3.40	Br	38.71	N	13.41	S 15.55

8.4.1.3. 5-(α-Bromethyl)-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 19

19 entsteht bei der NBS-Bromierung von 5-Ethyl-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 10 nach 1,5h am Rückfluß in einer Ausbeute von 85%.
Spektroskopische Charakterisierung siehe 28) und Kap. 3.4.2..

8.4.1.4. 4-(α-Brompropyl)-5-methyl-1,2,3-thiadiazol 20

20 bildet sich bei der NBS-Bromierung des Isomerengemisches 5-Methyl-4-propyl-1,2,3-thiadiazol 11/ 4,5-Diethyl-1,2,3-thiadiazol 12 nach 2h am Rückfluß als Hauptprodukt. Das Bromid wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 5.11 (t, ^3J = 7.6 Hz, 1H, CHBr), 2.56 (s, 3H, H_3C-5), 2.31 (m, 2H, CH_2), 1.02 (t,

^3J = 7.2 Hz, 3H, H_3C)

^{13}C-NMR: Siehe Tab. 6 im Kap. 3.4.1. des theoretischen Teils.

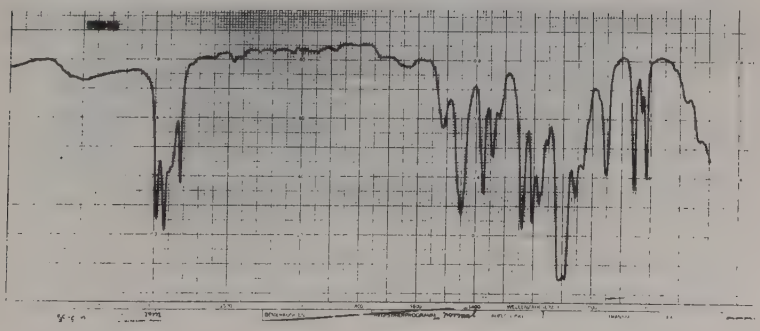
8.4.2. Bromierung von 4-Methyl-5-propyl-1,2,3-thiadiazol 14

Die NBS-Bromierung von 14 führt nach 1,5h am Rückfluß zu 83% 5-(α-Brompropyl)-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 21. Gibt man anschließend weiteres NBS zu bis zum Molverhältnis 14/NBS wie 1:1,2 und erhitzt insgesamt 2,5h am Rückfluß, dann kann man bei der chromatographischen Aufarbeitung an einer Kieselgelsäule (3x100cm) mit Toluol als Elutionsmittel vor 21 als erste Fraktion 5-(α,α'-Dibrompropyl)-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 22 gewinnen.

8.4.2.1. 5-(α-Brompropyl)-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 21

Ausbeute: 2,84g (83%)

IR (reine Phase):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 5.07 (t, ^3J = 7.2 Hz, 1H, CHBr), 2.63 (s, 3H, H_3C-4), 2.14 (2H, CH_2), 1.06 (t, ^3J = 7.2 Hz, 3H, H_3C-5)

MS (70eV):

m/e = 222/220 (1%, $M^{+\cdot}$), 194/192 (4, $M-N_2]^{+\cdot}$), 179/177 (10, $M-N_2-CH_3]^+$), 141 (18, $M-Br]^+$), 113 (98, $M-N_2-Br]^+$), 98 (26, $M-N_2-Br-CH_3]^{+\cdot}$), 85 (25), 79 (86), 59 (100, $C_2H_3S^+$)

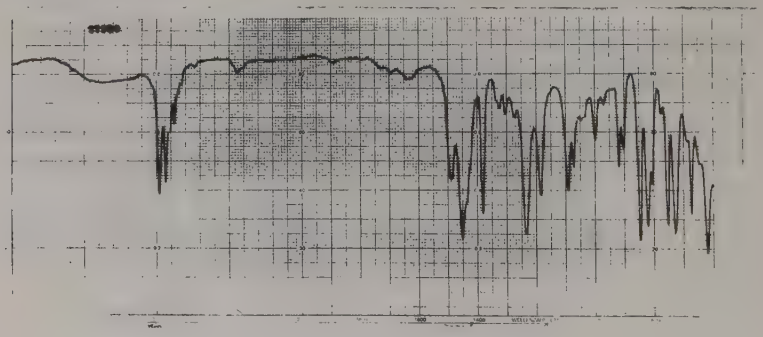
$C_6H_9BrN_2S$ (221.1)

Ber.:	C 32.59	H 4.10	Br 36.14	N 12.67	S 14.50
Gef.:	C 32.48	H 3.98	Br 36.31	N 12.61	S 14.38

8.4.2.2. 5-(α,α'-Dibrompropyl)-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 22

Ausbeute: 429mg (47%)

IR (reine Phase):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 2.81 (s, 3H, H_3C-4), 2.77 (q, ^3J = 6.9 Hz, 2H, CH_2), 1.23 (t, ^3J = 6.9 Hz, 3H, H_3C-5)

MS (70eV):

m/e = 302/300/298 (1/2/1%, $M^{+\cdot}$), 221/219 (12, $M-Br^+$), 193/191 (77, $M-Br-N_2^+$), 112 (99, $M-2Br-N_2^{+\cdot}$), 111 (99, $M-Br-HBr-N_2^+$), 97 (83, $M-2Br-N_2-CH_3^+$), 67 (90), 59 (100, $C_2H_3S^+$)

$C_6H_8Br_2N_2S$ (300.0)

Ber.:	C 24.02	H 2.69	Br 53.27	N 9.34	S 10.69
Gef.:	C 23.95	H 2.62	Br 53.40	N 9.31	S 10.58

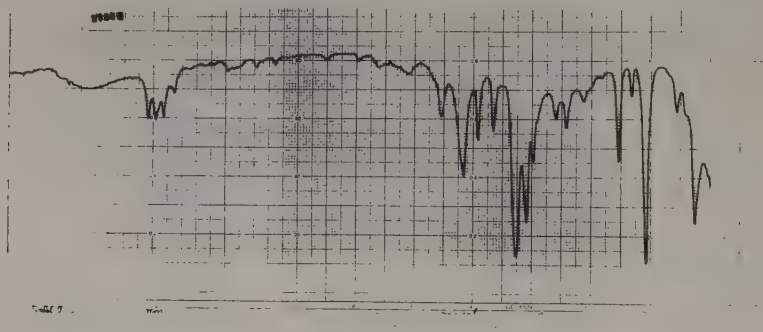
8.4.3. Bromierung von 4,5-Dimethyl-1,2,3-thiadiazol 16

Die NBS-Bromierung von 16 führt nach 8h am Rückfluß und der dreimaligen Zugabe einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid zu einem Gemisch der Monobromide 23, 24 und der Dibromide 25, 26. Die Säulenchromatographie (Kieselgel/Toluol, (3x100cm)) liefert nach einer ganz geringen Vorfraktion den nicht trennbaren Dibromidanteil 25 (3%) und 26 (9%) und dann die Monobromide in der Reihenfolge 23 (11%) und 24 (27%). Als letzte Fraktion fällt nicht umgesetztes Ausgangsprodukt an.

8.4.3.1. 4-Brommethyl-5-methyl-1,2,3-thiadiazol 23

Ausbeute: 318mg (11%)

IR (reine Phase):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 4.80 (s, 2H, CH_2Br), 2.59 (s, 3H, CH_3)

MS (70eV):

m/e = 194/192 (4%, $M^{+\cdot}$), 166/164 (3, $M-N_2]^{+\cdot}$), 151/149 (1, $M-N_2-CH_3]^+$), 113 (6, $M-Br]^+$), 85 (100, $M-N_2-Br]^+$), 59 (24)

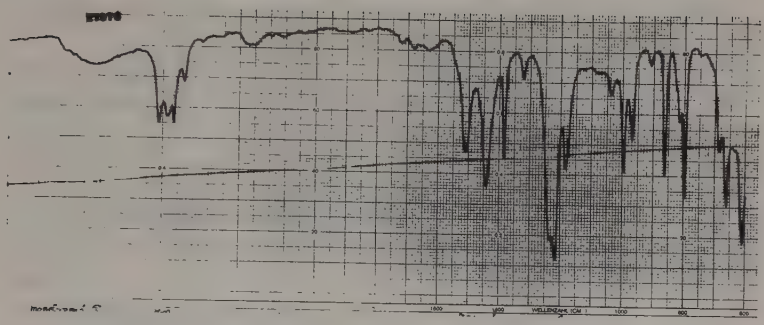
$C_4H_5BrN_2S$ (193.1)

Ber.:	C 24.89	H 2.61	Br 41.39	N 14.51	S 16.61
Gef.:	C 24.97	H 2.69	Br 41.44	N 14.38	S 16.49

8.4.3.2. 5-Brommethyl-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 24

Ausbeute: 782mg (27%)

IR (reine Phase):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 4.65 (s, 2H, H_2CBr), 2.64 (s, 3H, CH_3)

MS (70eV):

m/e = 194/192 (1%, $M^{+\cdot}$), 166/164 (5, $M-N_2^{+\cdot}$), 151/149 (< 1, $M-N_2-CH_3^+$), 113 (16, $M-Br^+$), 85 (100, $M-N_2-Br^+$), 59 (22)

$C_4H_5BrN_2S$ (193.1)

Ber.:	C 24.89	H 2.61	Br 41.39	N 14.51	S 16.61
Gef.:	C 24.82	H 2.58	Br 41.49	N 14.43	S 16.48

8.4.3.3. 5-Dibrommethyl-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 25 und 4,5-Bisbrommethyl-1,2,3-thiadiazol 26

werden als Mischfraktionen erhalten und NMR-spektroskopisch charakterisiert (^{13}C-NMR-Daten vgl. Kap. 3.4.1.

im theoretischen Teil).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

25: δ = 6.81 (s, 1H, $CHBr_2$), 2.68 (s, 3H, CH_3)

26: δ = 4.86 (s, 2H, BrH_2C-4), 4.76 (s, 2H, BrH_2C-5)

8.5. Synthese von 1,2,3-Thiadiazolen mit ungesättigten Seitenketten

8.5.1. Darstellung der Vinyl-1,2,3-thiadiazole 30 und 31 mit Kaliumhydroxid in Triglykol

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0,70g (12,5mmol) Kaliumhydroxid werden in 20ml Triglykol durch Erwärmen auf ca 110°C gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur tropft man 1,04g (5mmol) des in 3ml Triglykol gelösten α-Bromalkyl-1,2,3-thiadiazols 17 bzw. 19 hinzu. Man rührt 15min und extrahiert danach die Reaktionsmischung mehrmals mit Ether. Die über $MgSO_4$ getrocknete Etherphase wird nach dem Abziehen des Lösungsmittels über eine Kieselgelsäule (2,5x25cm) mit Benzol als Elutionsmittel filtriert. Anschließend destilliert man am Vakuum. 30 und 31 gehen als farblose Flüssigkeiten über, die bei längerem Stehen an der Luft polymerisieren.

8.5.1.1. 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazol 30

Ausbeute: 64mg (10%)

$Kp_{0,4}$ = 32 - 35°C

Spektroskopische Charakterisierung siehe 28) und Kap. 3.4.3..

8.5.1.2. 4-Methyl-5-vinyl-1,2,3-thiadiazol 31

Ausbeute: 57mg (9%)

$Kp_{0,4}$ = 33 - 36°C

IR (CCl_4): 2930, 1620, 1240, 1190, 973, 920 cm^{-1}

$C_5H_6N_2S$ (126.2)

Ber.:	C 47.60	H 4.79	N 22.20	S 25.41
Gef.:	C 47.78	H 4.83	N 23.12	S 25.29

Übrige Charakterisierung siehe 28) und Kap. 3.4.3..

8.5.2. Darstellung von 30 mit Kalium-tert.butylat in Benzol

0,43g (11mgat) Kalium werden in 30ml tert. Butanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 25ml Benzol. Dann werden innerhalb von 20min 2,07g (10mmol) 4-(α-Bromethyl)-5-methyl-1,2,3-thiadiazol 17, gelöst in 10ml Benzol, unter Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch ca 45min weitergerührt. Anschließend fügt man soviel dest. Wasser hinzu, bis sich zwei klare Phasen gebildet haben. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase dreimal ausge-

ethert. Dann trocknet man die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$. Das durch Abziehen der Lösungsmittel gewonnene Rohprodukt wird durch Säulenfiltration (100g Kieselgel/Toluol) gereinigt und anschließend am Vakuum destilliert.

Ausbeute: 0,85 g (67%)

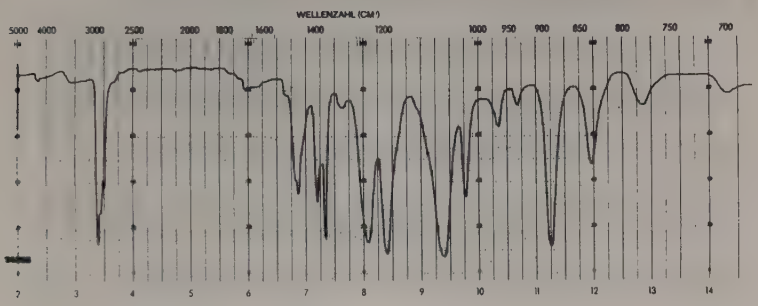
8.5.3. Darstellung von 31 und 5-Ethyl-4-tert. butoxymethyl-1,2,3-thiadiazol 38 mit Kalium-tert. butylat in Benzol

0,83g (4mmol) 5-(α-Bromethyl)-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 19, gelöst in 5ml Benzol, werden zu einer Lösung von 0,20g (5mgat) Kalium in einem Gemisch von 20ml tert. Butanol und 15ml Benzol bei 45°C getropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 30min bei dieser Temperatur weitergerührt. Dann gibt man soviel dest. Wasser hinzu, bis sich zwei klare Phasen gebildet haben. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase dreimal ausgeethert und die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet. Man zieht die Lösungsmittel ab und chromatographiert an einer Kieselgelsäule (3x75cm). Mit Toluol als Elutionsmittel fällt als erste Fraktion 31 an, mit Toluol/Ether (9:1) wird als zweite Fraktion 38 gewonnen.

Ausbeuten: 31 96mg (19%)
38 152mg (16%)

5-Ethyl-4-tert.butoxymethyl-1,2,3-thiadiazol 38

IR (reine Phase):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 4.88 (s, 2H, H_2CO), 3.07 (q, ^3J = 7.2Hz, 2H, CH_2), 1.38 (t, ^3J = 7.2Hz, 3H, CH_3), 1.32 (s, 9H, $C(CH_3)_3$)

MS (70eV):

m/e = 200 (3%, $M^{+\cdot}$), 185 (2, $M-CH_3]^+$), 172 (6, $M-N_2]^{+\cdot}$) 143 (2, $M-N_2-C_2H_5]^+$), 116 (20), 99 (29, $M-N_2-OC(CH_3)_3]^+$), 57 (100, $C(CH_3)_3^+$), 41 (39)

$C_9H_{16}N_2OS$ (200.3)

Ber.:	C 53.97	H 8.05	N 13.99	O 7.99	S 16.01
Gef.:	C 54.05	H 8.11	N 13.87	O 8.04	S 15.93

Variante mit Kronenether

0,725g (3,5mmol) 19, gelöst in 5ml Benzol, werden zu einer Lösung von 0,196g (5mgat) Kalium sowie einer Spatelspitze 18-Krone-6 in einem Gemisch von 10ml tert. Butanol und 15ml Benzol bei 25°C getropft. Nach 20min Reaktionszeit wird wie oben beschrieben aufgearbeitet.

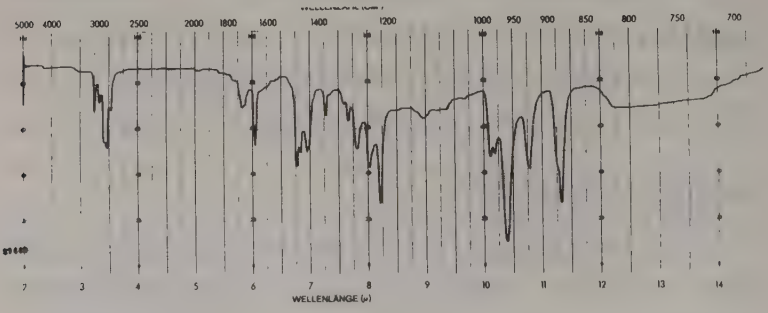
Ausbeute an 31: 194mg (44%)

8.5.4. Darstellung von E-4-Propenyl-1,2,3-thiadiazol 34 mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en

1,04g 4-(α-Brompropyl)-1,2,3-thiadiazol 18 werden in 20ml DMSO gelöst. Dazu tropft man 1,24g (10mmol) Base und rührt 15min bei Raumtemperatur. Dann wird für 5min auf ca 40°C erwärmt. Anschließend gießt man das Reaktionsgemisch auf 400ml dest. Wasser und extrahiert dreimal mit je 100ml Ether. Die Etherphase wird über $MgSO_4$ getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und an einer Kieselgelsäule (2x60cm) mit Toluol/Ether (20:1) als Elutionsmittel chromatographiert.

Ausbeute: 51mg (8%)

IR (CCl_4):



MS (70eV):

m/e = 126 (33%, $M^{+\cdot}$), 98 (24, $[M-N_2]^{+\cdot}$), 97 (100, $[M-N_2-H]^{+}$), 65 (9, $[M-N_2-SH]^{+}$), 53 (13), 45 (19), 39 (24)

$C_5H_6N_2S$ (126.2)

Ber.: C 47.60 H 4.79 N 22.20 S 25.41

Gef.: C 48.11 H 4.95 N 22.05 S 25.14

8.6. Synthese der NR_3- und OR-substituierten 4,5-Dialkyl-1,2,3-thiadiazole

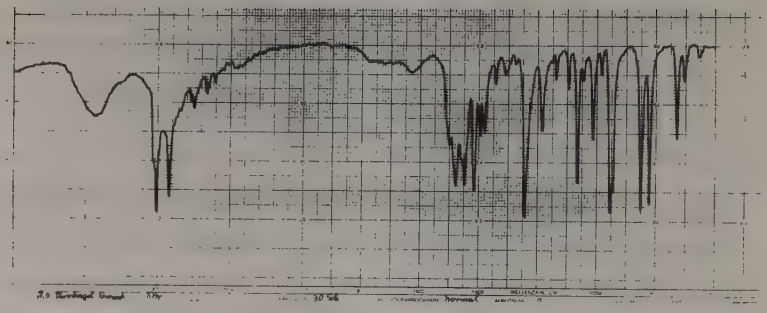
8.6.1. Darstellung von 1-(4-Methyl-1,2,3-thiadiazol-5-yl)-ethyltrimethylammoniumbromid 42

0,52g (2,5mmol) 5-(α-Bromethyl)-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 19 werden mit einem dreifachen Überschuß einer 40%igen wässrigen Lösung von Trimethylamin versetzt. Man rührt zunächst bei Raumtemperatur und erwärmt dann ca 30min auf dem Wasserbad, bis nurmehr eine Phase vorliegt. Am Rotationsverdampfer wird das überschüssige Amin abgezogen. Der zurückbleibende farblose Feststoff wird zur Reinigung mit siedendem Diethylether behandelt, abfiltriert und dann am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,51g (77%)

Zp = 208°C

IR (KBr):



^{1}H-NMR (D_2O):

δ = 5.19 (q, ^3J = 6.9 Hz, 1H, CH), 3.10 (s, 9H, $(H_3C)_3N$), 2.72 (s, 3H, H_3C-4), 1.78 (d, ^3J = 6.9 Hz, 3H, CH_3)

^{13}C-NMR (D_2O):

δ = 10.6 (H_3C-4), 16.0 (CH_3), 49.1 ($(H_3C)_3N$), 63.6 (CH), 142.3 (C-5), 158.6 (C-4)

$C_8H_{16}BrN_3S$ (266.2)

Ber.:	C 36.10	H 6.06	Br 30.02	N 15.79	S 12.05
Gef.:	C 35.82	H 6.22	Br 30.14	N 15.73	S 12.07

8.6.2. Reaktion von 4-(α-Bromethyl)-5-methyl-1,2,3-thiadiazol 17 mit Kalium-methylat

a) Umsetzung bei Raumtemperatur:

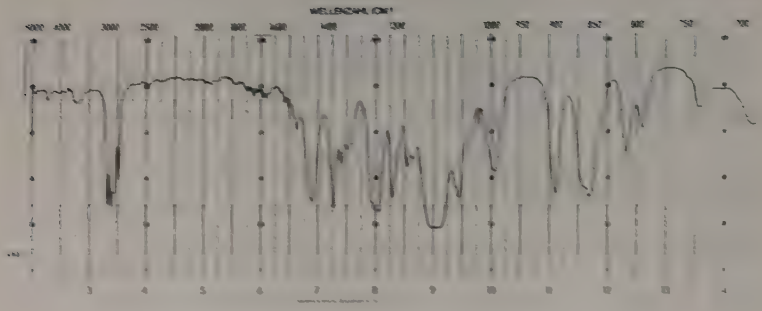
0,828g (4mmol) 17, gelöst in 5ml Benzol, werden zu einer Lösung von 0,196g (5mgat) Kalium in einem Gemisch von 15ml Methanol und 10ml Benzol getropft. Man läßt 48h bei Raumtemperatur rühren und gibt dann soviel dest. Wasser zum Reaktionsgemisch, daß sich zwei klare Phasen bilden. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ werden am Rotationsverdampfer die Lösungsmittel abgezogen. Das so erhaltene Rohprodukt wird chromatographisch an einer Kieselgelsäule (2,5x75cm) mit Toluol/Ether (14:1) als Elutionsmittel getrennt. Als erste Fraktion erhält man 25mg (5%) Olefin 30, als zweite Fraktion das Substitutionsprodukt 35, welches am Vakuum destilliert wird.

4-(α-Methoxyethyl)-5-methyl-1,2,3-thiadiazol 35

Ausbeute: 443mg (70%)

$Kp_{0,05}$ = 33°C

IR (reine Phase):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 4.84 (q, ^3J = 6.6 Hz, 1H, CH), 3.12 (s, 3H, H_3C-O), 2.52 (s, 3H, H_3C-5), 1.49 (d, ^3J = 6.6 Hz, 3H, CH_3)

MS (70eV):

m/e = 158 (1%, $M^{+\cdot}$), 130 (2, $M-N_2]^{+\cdot}$), 129 (4), 115 (6, $M-N_2-OH_3]^+$), 97 (5, $M-N_2-SH]^+$), 59 (100, $C_3H_7O^+$)

$C_6H_{10}N_2OS$ (158.2)

Ber.:	C 45.55	H 6.37	N 17.71	O 10.11	S 20.27
Gef.:	C 45.46	H 6.28	N 17.75	O 10.09	S 20.42

b) Umsetzung bei 45°C:

Man löst 332mg (8,5mgat) Kalium in einem Gemisch aus 25ml Methanol und 20ml Benzol und tropft dazu 1,45g (7mmol) 17, gelöst in 8ml Benzol. Die Mischung wird 30min bei ca 45°C gerührt, anschließend wird

wie oben beschrieben aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie (Kieselgel/Toluol (2,5x75cm)) liefert als erste Fraktion (35mg, 4%) Olefin 30, als zweite Fraktion den Ether 4-Ethyl-5-methoxymethyl-1,2,3-thiadiazol 41. Zuletzt fällt das Substitutionsprodukt 35 an (565mg, 51%).

4-Ethyl-5-methoxymethyl-1,2,3-thiadiazol 41

Ausbeute: 9mg (1%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 4.71 (s, 2H, H_2C-O), 3.43 (s, 3H, H_3C-O), 2.99 (q, ^3J = 7.5 Hz, 2H, CH_2), 1.37 (t, ^3J = 7.5 Hz, 3H, CH_3)

MS (70eV):

m/e = 158 (3, $M^{+\cdot}$), 130 (40, $M-N_2]^{+\cdot}$), 115 (23, $M-N_2-CH_3]^+$), 99 (67 , $M-N_2-OCH_3]^+$), 85 (100, $M-N_2-C_2H_5O]^+$), 59 (32), 58 (57)

Auf eine weitere Charakterisierung mußte wegen der zu geringen Substanzmenge verzichtet werden.

8.6.3. Umsetzung von 5-(α-Bromethyl)-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 19 mit Kalium-methylat

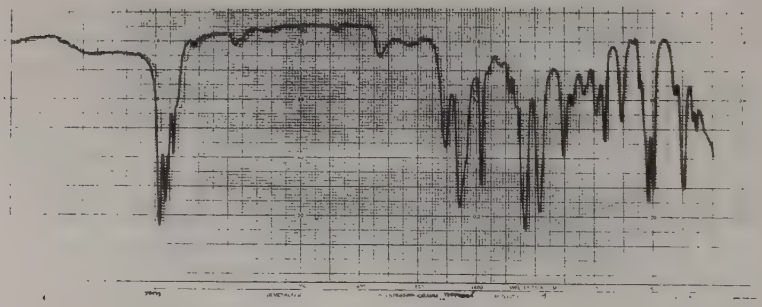
Man gibt 0,828g (4mmol) Bromid 19 zu einer Lösung von 0,196g (5mgat) Kalium in einem Gemisch von je 15ml Methanol und Benzol. Zunächst wird 24h bei 45°C,

dann 24h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Bei der chromatographischen Trennung des Rohprodukts an einer Kieselgelsäule (3x80cm) mit Toluol/Ether (20:1) als Elutionsmittel fallen drei Fraktionen an. Als erste Fraktion werden 35mg (7%) der Vinylverbindung 31 erhalten. Die zweite Fraktion stellt das Hauptprodukt 5-(α-Methoxyethyl)-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 36 dar und die dritte Fraktion das Eliminierungs-Additionsprodukt 5-(ß-Methoxyethyl)-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 39.

8.6.3.1. 5-(α-Methoxyethyl)-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 36

Ausbeute: 354mg (56%)

IR (reine Phase):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 4.74 (q, ^3J = 6.4 Hz, 1H, HC-O), 3.33 (s, 3H, H_3C-O), 2.68 (s, 3H, H_3C-4), 1.53 (d, ^3J = 6.4 Hz, 3H, CH_3)

MS (70eV):

m/e = 158 (< 1%, $M^{+\cdot}$), 130 (2, $M-N_2]^{+\cdot}$), 115 (6, $M-N_2-CH_3]^+$), 100 (2, $M-N_2-CH_3-CH_3]^{+\cdot}$), 71 (4), 59 (100, $C_3H_7O^+$)

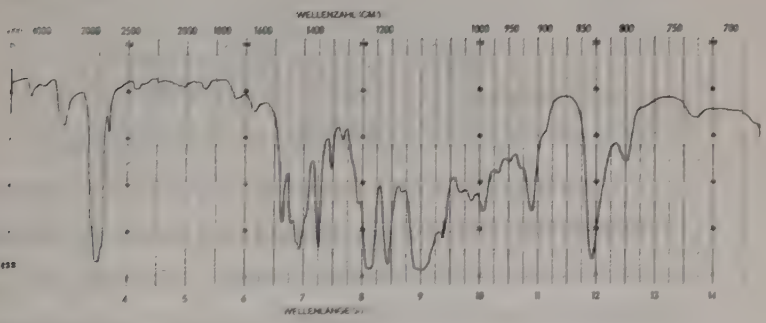
$C_6H_{10}N_2OS$ (158.2)

Ber.:	C 45.55	H 6.37	N 17.71	O 10.11	S 20.27
Gef.:	C 45.63	H 6.45	N 17.64	O 9.87	S 20.41

8.6.3.2. 5-(ß-Methoxyethyl)-4-methyl-1,2,3-thiadiazol 39

Ausbeute: 70mg (11%)

IR (reine Phase):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ= 3.70 - 3.53 (AA', 2H, H_2C-O), 3.39 (s, 3H, H_3C-O), 3.11 (BB', 2H, CH_2), 2.65 (s, 3H, H_3C-4)

MS (70eV):

m/e = 158 (2%, $M^{+\cdot}$), 130 (2, $M-N_2]^{+\cdot}$), 115 (20, $M-N_2-CH_3]^+$), 102 (31), 85 (62, $M-N_2-C_2H_5O]^+$), 59 (11, $C_3H_7O^+$), 45 (100, $C_2H_5O^+$)

$C_6H_{10}N_2OS$ (158.2)

Ber.:	C 45.55	H 6.37	N 17.71	O 10.11	S 20.27
Gef.:	C 45.58	H 6.42	N 17.59	O 10.03	S 20.38

8.6.4. Umsetzung von 4-(α-Brompropyl)-1,2,3-thiadiazol 18 mit Kalium-methylat

311mg (1,5mmol) Bromid 18 werden zu einer Lösung von 117mg (3mgat) Kalium in 15ml Methanol und 10ml Benzol gegeben. Man rührt die Mischung zunächst 4h bei 45°C, dann über Nacht bei Raumtemperatur. Die Aufarbeitung wird wie oben beschrieben durchgeführt. Bei der chromatographischen Trennung des Rohprodukts an einer Kieselgelsäule (2,5x50cm) mit Toluol/Ether (20:1) als Elutionsmittel werden zwei Fraktionen erhalten, die allerdings durch nicht abtrennbare Nebenprodukte verunreinigt sind. Die

erste Fraktion besteht überwiegend aus dem Eliminierungsprodukt 34 (Rohausbeute ~ 15%), die zweite Fraktion stellt hauptsächlich das Substitutionsprodukt 40 dar (Rohausbeute ~10%).

4-(α-Methoxypropyl)-1,2,3-thiadiazol 40

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 8.45 (s, ^4J = 0.6 Hz, 1H, HC-5), 4.88 (t, ^3J = 6.2 Hz, 1H, HC-O), 3.36 (s, 3H, H_3C-O), 2.07 - 1.83 (m, 2H, CH_2), 0.94 (t, ^3J = 7.3 Hz, 3H, CH_3)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): siehe Tab. 7 im Kap. 3.4.2. des theoretischen Teils.

Auf eine weitere Charakterisierung wurde verzichtet.

8.7. Diels-Alder-Reaktionen von 1,2,3-Thiadiazolen mit ungesättigten Seitenketten und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTD)

8.7.1. Umsetzung von 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazol 30 mit PTD

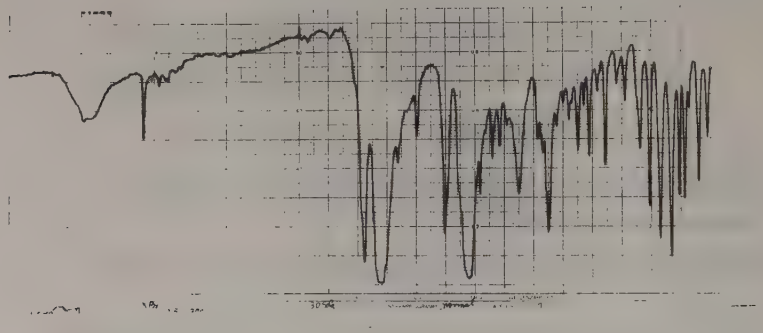
80mg (0,45mmol) PTD, gelöst in 1ml Aceton, werden zu einer Lösung von 57mg (0,45mmol) 30 in 1ml Aceton getropft. Nach beendeter Zugabe wird 2h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab und nimmt den festen Rückstand in Ethanol auf.

Es bildet sich eine gelbe Lösung mit einem weißen Feststoff. Der Feststoff wird abfiltriert und am Vakuum getrocknet. Er stellt das 1:1-Addukt 45 aus 30 und PTD dar.

Ausbeute: 59mg (43%)

Zp = 165°C

IR (KBr):



MS (70eV):

m/e = 301 (14%, $M^{+\cdot}$), 273 (41), 154 (23), 126 (61), 119 (73), 98 (63), 97 (54), 91 (27), 59 (48), 58 (100)

$C_{13}H_{11}N_5O_2S$ (301.3)

Ber.:	C	51.82	H	3.68	N	23.24	O	10.62	S 10.64
Gef.:	C	52.20	H	3.81	N	23.45	O	10.25	S 10.29

8.7.2. Umsetzung von E-4-Styryl-1,2,3-thiadiazol 32 mit PTD

94mg (0,5mmol) 32 werden in 2ml Aceton gelöst und mit einer Lösung von 88mg (0,5mmol) PTD in 1ml Aceton versetzt. Man rührt 3h bei Raumtemperatur und zieht dann das Lösungsmittel ab. Der feste Rückstand wird durch Behandeln mit Ether von nicht umgesetzter Ausgangsverbindung befreit. Der zurückbleibende Feststoff (112mg) stellt nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum ein Produktgemisch aus drei Komponenten dar. Der Versuch einer chromatographischen Trennung des Gemisches an einer Kieselgelsäule mit Toluol/Essigester (2:1) als Elutionsmittel scheiterte an der Zersetzlichkeit der Produkte. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit in Ether ist lediglich eine Anreicherung der beiden Hauptkomponenten 46 und 47 möglich, deren Strukturermittlung durch Doppelresonanzexperimente an einem 400 MHz-NMR-Spektrometer erfolgte.

8.8. Photolyse von 1,2,3-Thiadiazolen

8.8.1. Photolyse von 4-Ethyl-5-methyl-1,2,3-thiadiazol 8

465mg (3,63mmol) 8, gelöst in 185ml abs. Benzol, werden 60min der vycorgefilterten ($\lambda \geq 230$ nm) Strahlung einer 450-Watt-Hanovia-Quecksilbermitteldrucklampe ausgesetzt. Während der Belichtung wird die Lösung mit N_2

gespült. Anschließend wird die Reaktionslösung eingeengt und durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether 70-90/Benzol (2:1) (2x70cm) als Elutionsmittel aufgearbeitet. Es fallen zwei nichtpolymere Fraktionen an, deren Zusammensetzung nach einer gaschromatographischen Trennung massenspektroskopisch bestimmt wird.

Ausbeuten:

Fraktion I: 44mg

Fraktion II: 52mg

8.8.2. Photolyse von 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazol 30

630mg (5mmol) 30, gelöst in 160ml abs. Benzol, werden zunächst 5h der pyrexgefilterten ($\lambda \geq 290$ nm), dann 1h der vycorgefilterten ($\lambda \geq 230$ nm) Strahlung einer 450-Watt-Hanovia-Quecksilbermitteldrucklampe ausgesetzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleiben 432mg eines polymeren Feststoffes zurück. Die Elementaranalyse liefert die folgenden Daten:

C 58.67 H 6.20 N 0.77 S 32.22

IR(KBr):

2890, 1705, 1610, 1435, 1370, 1215, 1025 cm^{-1}

8.8.3. Photolyse von E-4-Styryl-1,2,3-thiadiazol 32

376mg (2mmol) 32 werden in 165ml abs. Benzol gelöst und unter N_2-Spülung 6h der pyrexgefilterten ($\lambda \geq 290$nm) Strahlung einer 450-Watt-Hanovia-Quecksilbermitteldrucklampe ausgesetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung eingeengt und durch Zugabe von 100ml Ether der polymere Produktanteil ausgefällt. Man filtriert den Feststoff ab und arbeitet den von den Lösungsmitteln befreiten etherlöslichen Produktanteil chromatographisch an einer Kieselgelsäule (2,5x60cm) mit Benzol als Elutionsmittel auf. Nach 7mg einer nicht näher untersuchten Vorfraktion fallen zunächst 30mg (8%) nicht umgesetzter Ausgangsverbindung 32, dann 23mg (6%) Z-4-Styryl-1,2,3-thiadiazol 33 an. Die vierte Fraktion bildet E-Zimtaldehyd 49 in einer Ausbeute von 21mg (8%).

Z-4-Styryl-1,2,3-thiadiazol 33

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 8.00 (s, 1H, HC-5), 7.32 (m, 5H, Phenyl-H), 7.30/7.08 (AB, $^3J_{cis}$ = 7.0 Hz, 2H)

MS (70eV):

m/e = 188 (17%, $M^{+\cdot}$), 160 (46, $M-N_2]^{+\cdot}$), 128 (51, $M-N_2-S]^+$), 116 (41, $M-N_2-CS]^+$), 115 (100, $M-N_2-HCS]^+$), 89 (13), 63 (13), 51 (25)

Der Polymerenanteil beträgt 108mg. Eine Elementaranalyse liefert die folgenden Daten:

C 69.75 H 5.20 N 2.08 S 16.05

8.9. Thermische und katalytische Polymerisation von 5-Methyl-4-vinyl-1,2,3-thiadiazol 30

8.9.1. Polymerisation in Substanz

600mg (4,75mmol) dest. 30 werden 4 Tage bei Raumtemperatur unter N_2-Atmosphäre stehengelassen. Nach dieser Zeit ist 30 zu einer glasartigen Masse erstarrt, die in 5ml Dichlormethan gelöst wird. Die zähflüssige Lösung gießt man in 150ml Ether und filtriert das ausgefallene Produkt ab. Das getrocknete Rohpolymer wird gut pulverisiert und zur Reinigung 2h mit siedendem Ether behandelt. Das gereinigte Polymer 63a trocknet man bei 50°C am Vakuum.

Ausbeute: 475mg (79%)

Schmelzverhalten: Bei 165°C beginnende Dunkelfärbung unter allmählichem Zusammenklumpen.

Elementaranalyse:

C 44.47 H 4.16 N 20.28 S 23.31

8.9.2. Radikalische Polymerisation in Toluol

505mg (4mmol) dest. 30, gelöst in 4ml Toluol, werden 30h unter N_2-Atmosphäre am Rückfluß gekocht. Dabei werden dreimal geringe Mengen an getrocknetem Di-

benzoylperoxid zugegeben. Anschließend wird das Polymer 63b durch Zugabe von 20ml Ether ausgefällt, abfiltriert und am Vakuum bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 130mg (26%)

Schmelzverhalten: Ab 140°C (bis ca 210°C) Zusammenklumpen unter Dunkelfärbung.

IR (KBr):

2910, 1720, 1505, 1440, 1385, 1245, 840, 795 cm^{-1}

Elementaranalyse:

C 47.76 H 4.79 N 20.20 S 23.31

8.9.3. Kationische Polymerisation mit Bortrifluorid-etherat in Dichlormethan

1,01g (8mmol) dest. 30 werden in 4ml abs. CH_2Cl_2 gelöst. Nach Zugabe von zwei Tropfen einer Lösung von Bortrifluorid-etherat in Ether wird 48h bei Raumtemperatur unter N_2-Atmosphäre gerührt. Dabei werden noch zweimal geringe Mengen der Etheratlösung zugegeben. Danach gießt man die Reaktionslösung auf 50ml Ether, filtriert den flockigen Niederschlag ab und trocknet bei 50°C am Vakuum.

Ausbeute: 155mg (15%) Polymer 63c

Schmelzverhalten: Ab 135°C (bis ca 200°C) Zusammenklumpen unter Dunkelfärbung.

Elementaranalyse:

C 45.98 H 4.51 N 19.99 S 21.87

8.9.4. Photolyse des Polymers 63a zur Kettenvernetzung

140mg des Polymers 63a werden in 200ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und 60min der vycorgefilterten ($\lambda \geq 230$ nm) Strahlung einer 450-Watt-Hanovia-Quecksilbermitteldrucklampe ausgesetzt. Während der Belichtung wird mit N_2 gespült. Anschließend wird das Lösungsmittel bis auf ca 10ml abgezogen. Durch Zugabe von 100ml Ether wird das Polymer 64 als brauner, flockiger Niederschlag ausgefällt, abfiltriert und am Vakuum bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 104mg

Schmelzverhalten: 64 zeigt bis 300°C keine sichtbare Veränderung.

Elementaranalyse:

C 62.08 H 5.48 N 2.05 S 23.10

9. Literatur

1) P. Jacobson, Chem. Ber. 21, 3104 (1888).

2) H. Meier, G. Trickes, E. Laping und U. Merkle, Chem. Ber. 113, 183 (1980).

3) H. von Pechmann und A. Nold, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29, 2588 (1896).

4) L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 325, 129 (1902).

5) L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 333, 1 (1904).

6) U. Schmidt, E. Heymann und K. Kabitzke, Chem. Ber. 96, 1478 (1963).

7) C.D. Hurd und R.J. Mori, J. Am. Chem. Soc. 77, 5359 (1955).

8) H. Braun, Dissertation, Universität Tübingen 1974.

9) G. Trickes, unveröffentlicht: Die Ausbeuten von 4 sind infolge von Nebenreaktionen bei Verwendung von Selenylchlorid stets geringer als bei Selendioxid/Wasser/Dioxan oder Selendioxid/Eisessig.

10) H. Meier und E. Voigt, Tetrahedron 28, 187 (1972).

11) I. Lalezari und A. Shafiee, Tetrahedron Lett. 1969, 5105.

12) Übersichtsartikel: H. Meier und K.-P. Zeller, Angew. Chem. 89, 876 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 835 (1977).

13) R. Raap und R.G. Micetich, Can. J. Chem. 46, 1057 (1968).

14) A. Shafiee, I. Lalezari und A. Badali, J. Heterocyclic Chem. 11, 343 (1974).

15) G. Seybold und C. Heibl, Chem. Ber. 110, 1225 (1977).

16) I. Lalezari, A. Shafiee, J. Org. Chem. 36,2836 (1971).

17) I. Lalezari, A. Shafiee, J. Khorrami und A. Soltani, J. Pharm. Sci. 67, 1336 (1978).

18) H. Petersen und H. Meier, Chem. Ber. 113, 2383 (1980).

19) H. Meier, N. Hanold und H. Kolshorn, Veröffentlichung in Vorbereitung.

20) H. Meier, M. Layer, W. Combrink und S. Schniepp, Chem. Ber. 109, 1650 (1976).

21) Ein etwas abweichendes Verhältnis (14 : 86) wurde von G.J. Karabatsos et al.[22] angegeben.

22) G.J. Karabatsos, F.M. Vane, R.A. Taller und N. Hsi, J. Am. Chem. Soc. 86, 3351 (1964).

23) R. Knorr, Chem. Ber. 113, 2441 (1980).

24) Man kann davon ausgehen, daß in diesen Fällen gar kein isomeres Produkt 3' entsteht, oder allenfalls in ganz geringen Anteilen.

25) Vgl. dazu Lit. [16].

26) Vgl. dazu Lit. [10].

27) H.P. Braun und H. Meier, Tetrahedron 31, 637 (1975).

28) O. Zimmer, Diplomarbeit Tübingen 1979.

29) A. Shafiee, M. Vosooghi und I. Lalezari, J. Heterocyclic Chem. 17, 545 (1980).

30) H. Meier und O. Zimmer, J. Heterocyclic Chem. 17, 1639 (1980).

31) J. Zountsas, Diplomarbeit Tübingen 1981.

32) a) A. Wohl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52, 51 (1919).
b) K. Ziegler u.a., Liebigs Ann. Chem. 551, 80 (1942).

33) E. Müller, Angew. Chem. 64, 243 (1952).

34) H. Meier, S. Graw, U. Timm und T. Echter, Nouveau J. Chim. 3, 715 (1979).

35) Vgl. M. Barth, H. Bühl und H. Meier, Chemiker-Ztg. 101, 452 (1977).

36) Zu Eliminierungen in homogener Phase mit Kalium-tert.butylat/ 18-Krone-6 vgl. R.A. Bartsch, Acc. Chem. Res. 8, 239 (1975).

37) Vgl. K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, Org. Mass Spectrom. 5, 373 (1971).

38) K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, Liebigs Ann. Chem. 766, 32 (1972).

39) Vollständige Kopplungsmatrix: H. Meier, J. Zountsas und O. Zimmer, Z. Naturforsch. 36b, 154 (1981).

40) R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969).

41) K. Alder, F. Pascher und H. Vagt, Chem. Ber. 75, 1501 (1942).

42) K. Alder und H. Niklas, Liebigs Ann. Chem. 585, 97 (1954).

43) N. Rabjohn und H.M. Molotsky, J. Am. Chem. Soc. 77, 2907 (1955).

44) R.A. Jones, M.T.P. Marriott, W.P. Rosenthal und J.S. Arques, J. Org. Chem. 45, 4515 (1980).

45) P. Beak und W.R. Messer in O.L. Chapman (Ed.), Organic Photochemistry Vol. 2, S. 126, Dekker New York, 1969.

46) P. Krauss, K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller Tetrahedron 27, 5953 (1971).

47) Vgl. H. Murai, M. Torres und O.P. Strausz, J. Am. Chem. Soc. 101, 3976 (1979).

48) A. Krantz und J. Laureni, J. Am. Chem. Soc. 99, 4842 (1977); Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 13 (1978).

49) U. Timm, U. Merkle und H. Meier, Chem. Ber. 113, 2519 (1980).

50) H. Meier und B. Seitz, unveröffentlicht.

51) W. Winter, H. Bühl und H. Meier, Z. Naturforsch. 35b, 1015 (1980).

52) U. Kunze, R. Merkel und W. Winter, Angew. Chem. im Druck.

53) W. Adam und O. De Lucchi, Angew. Chem. 92, 815 (1980).

54) R.C. Cookson, S.S.H. Gilani und I.D.R. Stevens, J. Chem. Soc. C 1967, 1905.

55) C. Seoane und J.L. Soto, An. Quim. 73, 1035 (1977).

56) V. Bertini, F. Lucchesini und A. De Munno, Tetrahedron 36, 1245 (1980).

57) C.E. Schildknecht, A.O. Zoss und F. Grosser, Ind. Eng. Chem. 41, 2891 (1949).

58) Vgl. S.I. Ramsby, S.O. Ogren, S.B. Ross und N.E. Stjernstrom, Acta Pharm. Suec. 10(4), 285 (1973).

59) Vgl. C.H. De Puy und D.H. Froemsdorf, J. Am. Chem. Soc. 82, 634 (1960).

60) Vgl. W. Kirmse, B.-G. von Bülow und H. Schepp, Liebigs Ann. Chem. 691, 41 (1966).

61) Vgl. J.F.W. Keana, D.P. Dolata und J. Ollerenshaw, J. Org. Chem. 38, 3815 (1973).

62) Vgl. W.H.T. Davison und P.E. Christie, J. Chem. Soc. 1955, 3389.

63) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 13. Auflage 1974, S. 426.

64) S. Graw, Diplomarbeit Tübingen 1979.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer, W. Braun, E. Breitmaier, M. Brendle, D. Frembs,
F. Gönnenwein, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack,
V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, D. Krug, U. Kunze,
E. Lindner, I.-P. Lorenz, H. Mauser, H. Meier, E. Müller,
H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang,
E. Pracht, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, F.F. Seelig,
J. Strähle, H. Suhr, W. Viebahn, W. Voelter, W. Zeil,
K.-P. Zeller

L e b e n s l a u f

Ich, Oswald Karl Zimmer, wurde am 21. Juli 1953 als erster Sohn des Textilfacharbeiters Oswald Zimmer und seiner Ehefrau Emma, geb. Tandler, in Holzhausen, Kreis Göppingen, geboren. Nach vierjähriger Grundschulausbildung von 1960 - 1964 wechselte ich an das Hohenstaufen-Gymnasium in Göppingen, wo ich im Juni 1972 die Reifeprüfung ablegte. Seit Oktober 1972 bin ich an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen im Fach Chemie immatrikuliert. Hier bestand ich im September 1975 die Vorprüfung zur Diplomprüfung und im September 1978 den mündlichen Teil des Hauptdiplomexamens. Anschließend fertigte ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Herbert Meier am Organischen Institut der Universität Tübingen die Diplomarbeit an. Von Juni 1979 bis August 1981 befaßte ich mich mit der vorliegenden Dissertation "Synthese und Polymerisation von 1,2,3-Thiadiazolen mit ungesättigten Seitenketten".